Київський національний університет імені Тараса Шевченка

О.В.Митрохин

Петрографія технічного каміння

Навчальний посібник

УДК 552

Рецензенти:

Рекомендовано до друку
вченою радою ННІ «Інститут геології»
(протокол №__від__________2018 року)

Ухвалено науково-методичною радою
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
____________________ 2018 року

Митрохин О.В.
Петрографія технічного каміння: навчальний посібник / О.В.Митрохин. –
К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2018. 110 с.

Навчальний посібник містить загальні відомості про мінеральний склад та особливості будови штучних кам’яних матеріалів. Також надається систематичний петрографічний опис головних представників технічного каміння: кам’яного литва, продуктів скляного виробництва, металургійних шлаків, залізорудних агломератів та окатишів, керамічних, вогнетривких та неорганічних в’яжучих матеріалів. Окремо розглянуто методи петрографічних досліджень технічного каміння.

Для студентів, наукових співробітників та виробничників геологічної галузі, а також для фахівців в галузі металургії, будівництва, матеріалознавства, хімії, археології та криміналістики.

УДК 552

ВСТУП

Петрографію зазвичай вважають суто геологічною дисципліною, що займається вивченням природного каміння – гірських порід. Базальти, граніти, вапняки, пісковики, гнейси, мармури та інші гірські породи здавна привертають увагу геологів і слугують традиційними об’єктами дослідження класичної петрографії. Тим не менше, починаючи з першої половини ХХ сторіччя, у сферу інтересів петрографів усе частіше почали потрапляти й штучні кам’яні матеріали – металургійні шлаки, вогнетриви, скло, кераміка, в’яжучі та ін. З цього часу, у відповідь на нагальні потреби металургійної, силікатної та будівельної промисловості, було започатковано новий прикладний напрямок дослідження кам’яних матеріалів – *петрографію технічного каміння* або скорочено – *технічну петрографію*. Результати чисельних досліджень у цій галузі узагальнені у фундаментальній монографії Д.С.Белянкіна, Б.В.Іванова та В.В.Лапіна «Петрография технического камня», яка була видана ще у 1952 році, але й досі є настільною книгою фахівців, що професійно займаються штучними кам’яними матеріалами. Більш адаптований до освітніх вимог навчальний посібник Батанової А.М. та Бозаджиєва Л.С. «Техническая петрография» був надрукований у 1987 році. Але занадто малий тираж аж ніяк не задовольнив попиту тих навчальних закладів, у яких викладається ця дисципліна. Та й сама технічна петрографія з того часу отримала нового розвитку у зв’язку з широким впровадженням нових методів дослідження, насамперед – електронної мікроскопії та електронно-зондового мікроаналізу, що, у свою чергу, суттєво розширило асортимент досліджуваних об’єктів.

У Київському національному університеті імені Тараса Шевченка спеціалізовані навчальні курси «Технічна мінералогія та петрографія» та «Технічна петрографія» вперше запроваджено у навчання на геологічному факультеті (нині ННІ «Інститут геології») у 90-х роках ХХ сторіччя. З 2000 року навчальна дисципліна «Петрографія технічного каміння» постійно викладається для студентів, що спеціалізуються на вивчені мінеральної речовини. Більш ніж 20-ти річний досвід навчальної та прикладної діяльності у галузі дослідження штучних кам’яних матеріалів наразі висвітлений у лекціях, навчальних програмах, наукових доповідях та звітах співробітників кафедри мінералогії, геохімії та петрографії ННІ «Інститут геології». Невпинно збільшується кількість кваліфікаційних робіт бакалавра, магістра та кандидата наук, присвячених цій тематиці. Нарешті, цілком прогнозованим є подальше зростання попиту на фахівців, здатних досліджувати технічне каміння. Усе зазначене обумовлює актуальність пропонованого автором навчального посібника «Петрографія технічного каміння».

Навчальний посібник «Петрографія технічного каміння» логічним чином продовжує цикл спеціалізованої петрографічної літератури, опублікований на кафедрі мінералогії, геохімії та петрографії, який включає посібники «Петрографія магматичних гірських порід» (автори – Молявко В.Г та Павлов Г.Г., 2002), «Петрографія метаморфічних гірських порід» (Павлов Г.Г. та

Молявко В.Г., 2003). «Петрографія технічного каміння» дає загальне уявлення про різноманіття штучних кам'яних матеріалів, існуючі технології їх отримання та галузі використання. Особлива увага приділяється речовинному складу та будові головних представників технічного каміння, а також можливостям їх дослідження петрографічними методами. Усе перелічене дозволяє розширити та поглибити знання про гірські породи та породотвірні мінерали, отриманні під час проходження навчальних курсів «Мінералогія», «Петрографія» та «Літологія». Зазначимо, що опанування навичками петрографічного опису та діагностики технічного каміння є неможливим без попереднього вивчення дисципліни «Мікроскопічні методи дослідження гірських порід». Крім студентів, наукових співробітників та виробничників геологічної галузі, навчальний посібник може бути рекомендований для ознайомлення фахівцям в галузі металургії, будівництва, матеріалознавства, хімії, археології та криміналістики.

ПРИЙНЯТІ СКОРОЧЕННЯ:

ваг. % – вагові відсотки
к. б. – канадський бальзам
мкм – мікрометр (мікрон), 10^{-6} метра
мм – міліметр, 10^{-3} метра
мол. к-ть – молекулярна кількість
нм – нанометр, 10^{-9} метра
МБС – мікроскоп бінокулярний стереоскопічний
РЕМ – растровий електронний мікроскоп
n – показник заломлення
ppm – part per million, частин на мільйон, шо дорівнює 1 граму на тону
Ne – показник заломлення звичайних променів у одновісних мінералів
Ng – найбільший показник заломлення двовісного мінералу
Nm – середній показник заломлення двовісного мінералу
No – показник заломлення незвичайних променів у одновісних мінералів
Np – найменший показник заломлення двовісного мінералу
2V – кут оптичних осей двовісних мінералів
CIPW – розрахунок нормативного складу за Cross, Iddings, Pirsson, Washington
ICDD – International Centre for Diffraction Data
JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards
XRD – X-ray diffraction, дифракція рентгенівських променів
XRF – X-ray fluorescence, флуоресценція рентгенівських променів

РОЗДІЛ 1
ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ПЕТРОГРАФІЮ, ГІРСЬКІ ПОРОДИ ТА ТЕХНІЧНЕ КАМІННЯ

Петрографія *(від грецьк. “petra” – камінь і “grapho” – пишу) – наукова дисципліна, яка займається всебічним вивченням та систематичним описом гірських порід.*

Традиційним об’єктом дослідження класичної петрографії є *гірські породи* – природні мінеральні агрегати певного складу та будови, що утворюють самостійні геологічні тіла у складі Землі та інших планет. Відповідно, гірською породою є й сам мінеральний агрегат і те геологічне тіло, яке складене цим агрегатом (рис.1.1).





Рис.1.1. Гірські породи – об’єкти дослідження петрографії: *а – зразок базальту, який складений мікрокристалічним агрегатом плагіоклазу та піроксену, просякнутим вулканічним склом; б – вулканічні потоки – геологічні тіла, які складені базальтом.*

Найбільш розповсюдженими гірськими породами у земній корі є: базальти, граніти, гнейси, сланці, глини, піски та пісковики. Слід відмітити, що кожна гірська порода є продуктом певного геологічного процесу. Відповідно, різноманітність цих процесів проявляється у різноманітності гірських порід. Загалом же, за походженням прийнято розрізняти щонайменше три типи гірських порід: магматичні, осадові та метаморфічні.

Магматичні породи – базальти, діабази, граніти, діорити та інші, утворюються при застиганні магми. Остання являє собою частково або повністю розплавлену гірську масу, що генерується у земних надрах під дією

високої температури та флюїдів, вкорінюється на ту чи іншу глибину або виливається на денну поверхню і, застигаючі, перетворюється на магматичну гірську породу.

Осадові породи – пісковики, глини, вапняки та інші, утворюються внаслідок механічного або хімічного осадження продуктів вивітрювання любих інших гірських порід, а також при накопиченні продуктів життєдіяльності організмів.

Метаморфічні породи – гнейси, сланці, мармури та інші, формуються при перетворенні магматичних та осадових порід під дією високої температури, тиску та флюїдів, що відбувається у земних надрах без розплавлення у твердому стані.

Відповідно до об’єктів дослідження, в класичній петрографії виокремлюються три систематичні розділи: *петрографія магматичних порід, петрографія осадових порід та петрографія метаморфічних порід*. Досліджуючи гірські породи, петрографи вивчають їх зовнішні ознаки, внутрішню будову, речовинний склад, умови залягання та закономірності розповсюдження. Усе перелічене дає фактичний матеріал для подальшого з’ясування походження, умов утворення та можливих галузей використання гірських порід [26, 30-31].

Чисельні представники штучних кам’яних матеріалів, які у спеціальній літературі іменують технічним камінням, хоча й не належать до гірських порід, але також досліджуються петрографами. Окремий розділ петрографії, який займається їх вивченням отримав найменування ***петрографія технічного каміння*** або скорочено ***технічна петрографія*** [2, 4, 23, 33, 39].

Технічне каміння – *штучні кам’яні матеріали, які отримані з природної мінеральної сировини промисловим способом у значних об’ємах.*

Найбільш важливими різновидами технічного каміння, що випускаються мільйонами та сотнями тисяч тон, є: синтетична рудна сировина, вогнетриви, кам’яне литво, цемент, бетон, кераміка, скло, абразивні матеріали та ін. (рис.1.2). Крім них, до технічного каміння також відносять й побічні продукти промислових процесів – металургійні та паливні шлаки, золи, шлами та ін. Більшість перелічених представників технічного каміння отримують шляхом термічної та (або) хімічної переробки природних гірських порід та руд. Як правило, мінеральний склад та будова сировинних матеріалів у процесі такої переробки суттєво змінюються. Тим не менше, технічне каміння має цілу низку особливостей, що зближують його з природними гірськими породами і дають можливість досліджувати спільними методами. Так, за своїм агрегатним станом технічне каміння, як і гірська порода, являє тверду неорганічну речовину, що може мати як кристалічну, так і аморфну внутрішню будову. У хімічному складі технічного каміння головну роль грають ті ж хімічні елементи, що і у складі гірських порід. Подібно до гірських порід, найбільш звичайними хімічними сполуками технічного каміння є силікати. Причому, деякі з головних

породотвірних силікатів розповсюджені й у складі технічного каміння. Інколи й самі гірські породи можуть бути складовою частиною технічного каміння і навпаки. Об'єми ж виробництва багатьох видів технічного каміння є цілком зіставними з розмірами природних геологічних тіл. *Головною відмінністю технічного синтезу від природного породоутворення є більший діапазон термодинамічних параметрів: температури, тиску та концентрацій, при значно меншій тривалості синтезу.*



Рис. 1.2. Головні представники технічного каміння

Петрографічні методи дослідження давно продемонстрували свою високу ефективність при вивченні гірських порід. При дослідженнях технічного каміння перед петрографом, зазвичай, постають такі ж завдання, що і при вивченні гірських порід:

- вивчення внутрішньої будови технічних каменів;
- вивчення мінерального та хімічного складу технічного каміння;
- вивчення окремих мінеральних фаз, що складають технічне каміння;
- дослідження фізичних та хімічних властивостей технічного каміння;
- діагностика технічного каміння та з’ясування його походження.

Цілеспрямоване вивчення технічного каміння не лише поглиблює наші теоретичні уявлення про процеси мінерало- та породоутворення, а й дає можливість вирішувати суто прикладні задачі. Зокрема, головною метою петрографічних досліджень технічного каміння є сприяння створенню нових та покращенню властивостей вже існуючих кам’яних матеріалів, вдосконалення

технологій їх виробництва та експлуатації, контроль за якістю та розширення галузей застосування.

Не дивно, що беручи початок з першої половини XX сторіччя, технічна петрографія наразі перетворилася на спеціальну галузь, що має неабияке значення при вивчені технічних продуктів металургійного, силікатного, хімічного та інших виробництв. Зазначимо, що можливості технічної петрографії не обмежуються вивченням прямих продуктів згаданих виробництв. Утилізація відходів гірничо-збагачувальних, металургійних, паливно-енергетичних та інших підприємств також є неможливою без знання їх петрографічних особливостей.

Питання для самоконтролю

1. Що є об’єктом дослідження класичної петрографії?
2. Як зветься розділ петрографії, який займається вивченням штучних кам’яних матеріалів?
3. Наведіть приклади технічного каміння.
4. Що є спільного між гірськими породами та технічним камінням?
5. Чим відрізняються технічне каміння та гірські породи?

РОЗДІЛ 2
МІНЕРАЛЬНИЙ СКЛАД ТЕХНІЧНОГО КАМІННЯ

Технічні камені, як і більшість гірських порід, складаються агрегатними сумішами твердих неорганічних речовин. За цілою низкою фізичних та хімічних властивостей ці речовини є подібними до природних мінералів, тому у технічній петрографії їх прийнято називати *штучними мінералами*.

Штучний мінерал – *тверда неорганічна речовина, що є продуктом промислового або лабораторного синтезу і, подібно до природних мінералів, характеризується певним більш менш індивідуальним хімічним складом та кристалічною будовою.*

Найважливішою характеристикою усіх мінералів є їх хімічний склад, який прийнято позначати *хімічною формулою*. На відміну від звичайних формул, прийнятих у хімії, в мінералогії застосовується таке написання хімічних формул, яке дає уявлення не лише про хімічний склад мінералу, а й про тип хімічної сполуки, а також про взаємозв'язок між окремими елементами. Хімічні формули найбільш характерних мінералів, що входять до складу технічного каміння, наведені у таблиці 2.1. Як видно з неї, серед мінералів є такі, що мають досить сталий хімічний склад, наприклад – кварц. Але бувають й інші, в яких хімічний склад коливається в певних межах. Головною причиною цього є явище *ізоморфізму*, під яким розуміють здатність хімічних елементів заміщувати один одного у кристалічних структурах мінералів без порушення їх будови. Так, хімічний склад мінералів з групи олівіну варіює від крайнього магнезіального форстериту $Mg_2[SiO_4]$ до крайнього залізистого фаяліту $Fe_2[SiO_4]$, внаслідок ізоморфного заміщення Mg на Fe. Фактично, олівіни утворюють безперервний ізоморфний ряд твердих розчинів з загальною формулою $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$. Ще більші ізоморфні заміщення маємо у хімічному складі піроксенів. Зокрема, авгіт являє твердий ізоморфний розчин енстатиту, феросиліту, діопсиду та геденбергіту. Хімічний склад покладено в основу усіх сучасних класифікацій мінералів. Зокрема, у вживаній вітчизняними мінералогами класифікації Є.К.Лазаренко [19], усі мінерали поділяються на 5 типів: *прості речовини, сульфіди, галоїди, кисневі сполуки* та *органічні сполуки*. Типи, у свою чергу, поділяються на класи. Так, найбільш чисельний тип кисневих сполук включає класи: *оксидів та гідрооксидів, сульфатів, силікатів* та ін. Для вивчення хімічного складу мінералів застосовують методи аналітичної хімії, а також великий арсенал фізичних методів аналізу: спектральний, рентгеноспектральний, атомно-абсорбційний, електронно-зондовий та інші. Опосередковано, хімічний склад твердих ізоморфних розчинів можна визначати, використовуючи кристалооптичні методи дослідження.

Таблиця 2.1. Найбільш характерні мінерали технічного каміння та їх кристалохімічні формули

Клас	**Група**	**Мінерал**	**Хімічна формула**
Оксиди	Периклазу	Периклаз	MgO
		Вапно	CaO
		Вюстит	FeO
	Кремнезему	Кварц	SiO_2
		Кристобаліт	SiO_2
		Тридиміт	SiO_2
	Шпінелідів	Шпінель	$MgAl_2O_4$
		Магнетит	$FeFe_2O_4$
		Хроміт	$FeCr_2O_4$
		Магнезіоферит	$MgFe_2O_4$
	Корунду	Корунд	Al_2O_3
		Гематит	Fe_2O_3
		Есколаїт	Cr_2O_3
	Алюмінатів кальцію	Моноалюмінат	$CaO*Al_2O_3$
		Діалюмінат	$2CaO*Al_2O_3$
		Триалюмінат	$3CaO*Al_2O_3$
	Феритів кальцію	Монокальцієвий	$CaO*Fe_2O_3$
		Двокальцієвий	$2CaO*Fe_2O_3$
		Браунмілерит	$4CaO*Al_2O_3*Fe_2O_3$
Силікати	Силікатів кальцію	Воластоніт	$Ca[SiO_3]$
		Псевдоволастоніт	$Ca[SiO_3]$
		Ларніт	$Ca_2 [SiO_4]$
		Шеноніт	$Ca_2 [SiO_4]$
		Аліт	$Ca_3 O[SiO_4]$
		Ранкініт	$3CaO*2SiO_2$
	Меліліту	Геленіт	$Ca_2Al[(Si,Al)_2O_7]$
		Окерманіт	$Ca_2Mg[Si_2O_7]$
	Олівіну	Форстерит	$Mg_2 [SiO_4]$
		Фаяліт	$Fe_2 [SiO_4]$
		Тефроїт	$Mn [SiO_4]$
		Монтичеліт	$CaMg [SiO_4]$
		Феромонтичеліт	$CaFe [SiO_4]$
	Піроксенів	Енстатит	$Mg_2 [Si_2O_6]$
		Феросиліт	$Fe_2 [Si_2O_6]$
		Діопсид	$CaMg [Si_2O_6]$
		Геденбергіт	$CaFe [Si_2O_6]$
		Авгіт	$Ca (Mg, Fe, Al) [(Al, Si)_2O_6]$
	Муліту	Муліт	$3Al_2O_3*2SiO_2$
		Прагіт	$2Al_2O_3*SiO_2$
	Кордієриту	Кордієрит	$Mg_2[Al_4Si_5O_{18}]$
		Індіаліт	$Mg_2[Al_4Si_5O_{18}]$
	Плагіоклазу	Альбіт	$Na [AlSi_3O_8]$
		Анортит	$Ca[Al_2Si_2O_8]$
	Нефеліну	Нефелін	$Na [AlSiO_4]$
		Карнегіїт	$Na [AlSiO_4]$

Маючи кристалічну будову, штучні мінерали характеризуються певною впорядкованістю у розташуванні атомів, які закономірно поєднуючись один з одним, утворюють певні сполучення, що, безкінечно повторюючись у просторі, формують своєрідну *кристалічну гратку* (рис.2.1).

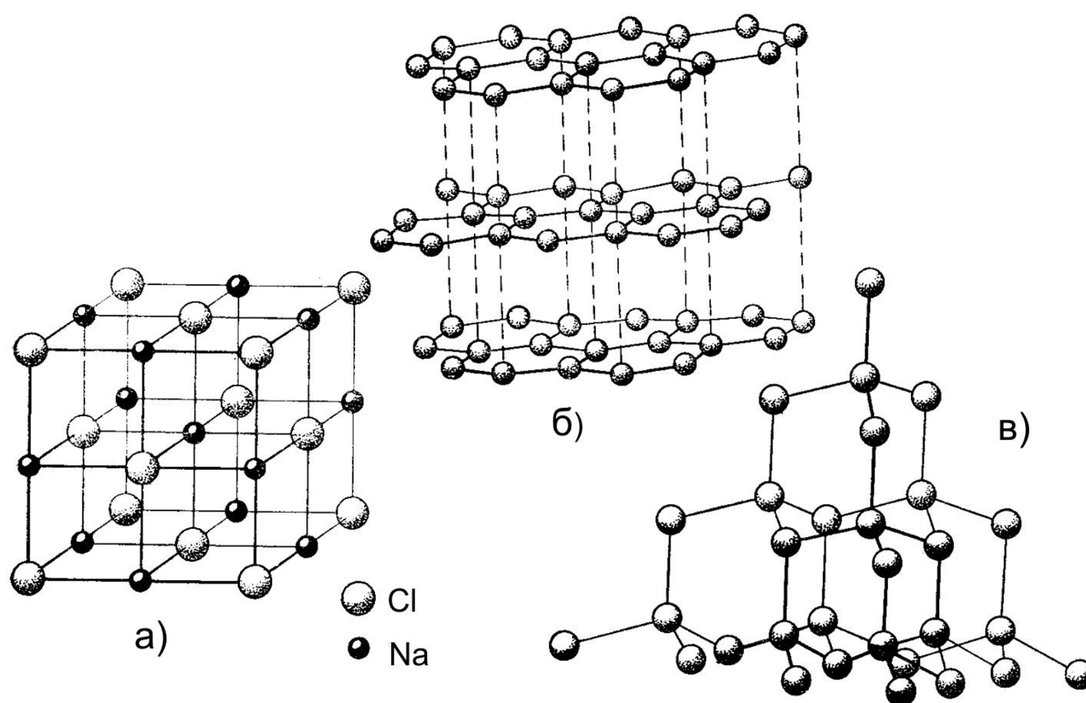


Рис. 2.1. Кристалічні гратки: а – *кухонної солі,* б – *графіту,* в – *алмазу.*

Оскільки особливості розташування атомів в кристалічній гратці кожного мінералу є унікальними, це широко застосовують для точної діагностики мінералів. Одним з найбільш ефективних методів дослідження кристалічних граток мінералів є рентгеноструктурний аналіз. Сумісно з хімічним складом, особливості кристалічної будови також використовуються для класифікації мінералів. Зокрема, усі кристалічні структури поділяються на декілька типів: острівний, ланцюжковий, стрічковий, шаруватий, каркасний та ін. Відповідно до цього, у найбільш розповсюдженому серед породотвірних мінералів класі силікатів розрізняють: острівні силікати, ланцюжкові силікати, стрічкові силікати, шаруваті силікати та каркасні силікати. Кристалічність впливає на більшість фізичних властивостей мінералів. Слід згадати, що існують мінерали, які, маючи однаковий хімічний склад, відрізняються за особливостями кристалічної будови. Це явище отримало назву *поліморфізм*. Зокрема, алмаз та графіт являють собою кристалічний вуглець. Принципові відмінності у розташуванні атомів в кристалічних гратках алмазу та графіту визначають суттєві відмінності усіх фізичних властивостей цих двох *поліморфних модифікацій* вуглецю.

Кожен представник технічного каміння характеризується певним якісним та кількісним мінеральним складом. Якісний мінеральний склад включає перелік мінералів, що складають той чи інший різновид технічного каміння (таблиця 2.2).

Таблиця 2.2. Якісний мінеральний склад технічного каміння

Технічне каміння	**Породотвірні мінерали**	
	головні:	**другорядні:**
Кам’яне литво	*піроксени, магнетит, скло**	*плагіоклаз, олівін, хроміт*
Штучне скло	*скло**	*кварц, тридиміт, кристобаліт, муліт, девітрит, воластоніт*
Доменні шлаки	*меліліт, ларніт, шеноніт, псевдо-воластоніт, піроксени, скло**	*монтичеліт, ранкініт, анортит, воластоніт, тефроїт, ольдгаміт*
Мартенівські шлаки	*монтичеліт, ларніт, аліт, фаяліт, тефроїт, піроксени, скло**	*периклаз, мервініт, Fe-шпінеліди Mg-вюстит, Ca-ферити*
Конвертерні шлаки	*ларніт, шеноніт, аліт, мервініт, монтичеліт, шпінеліди*	*вапно, Mn-вюстит, Ca-ферити, Ca-алюмінати*
Динасові вогнетриви	*тридиміт, кристобаліт*	*кварц, псевдоволастоніт, гематит, магнетит*
Шамотні вогнетриви	*муліт, кристобаліт*	*кварц*
Магнезіальні вогнетриви	*периклаз, форстерит*	*монтичеліт, шпінель, магнезіоферит*
Фарфор та фаянс	*муліт, кварц, скло**	*кварц, кристобаліт*
Цементні клінкери	*аліт, беліт, браунмілерит, Ca-алюмінати*	*вапно, портландит, периклаз, скло**
Залізорудні агломерати	*магнетит, гематит, фаяліт, Fe-монтичеліт, скло**	*вюстит,Ca-ферити, Ca-алюмоферити*
Залізорудні окатиші	*гематит*	*магнетит, кварц, тридиміт, воластоніт, Ca-ферити*

** – технічне скло не є мінералом і у дану таблицю поміщено умовно.*

Кількісний мінеральний склад визначається вмістом мінералів, з яких складається технічне каміння. В петрографії вміст породотвірних мінералів прийнято подавати у відсотках (вагових або, частіше – об’ємних). Відповідно до кількісного вмісту серед породотвірних мінералів розрізняють *головні* (>10%), *другорядні* (1-10%) та *акцесорні* (<1%). Зауважимо, що технічних каменів, які б на 100% складалися лише з одного мінерального виду, і не містили хоча б мізерної домішки інших, практично не існує. Лише окремі представники технічного каміння більш ніж 90% складені якимось одним мінералом. З певною долею умовності їх прийнято називати *мономінеральними («monos»* – в перекладі з грецької значить *«один»)*. Більшість створеного наразі технічного каміння є *полімінеральними («poly»* – в перекладі з грецької значить *«багато»),* тобто складається з кількох мінеральних видів, але вміст жодного з них не перевищує 90%. Для вивчення якісного та кількісного мінерального

складу технічного каміння звичайно використовують дослідження петрографічних шліфів та аншліфів під поляризаційним мікроскопом, а також електронну мікроскопію та електронно-зондовий мікроаналіз.

Загалом, як і у гірських породах, у мінеральному складі технічного каміння домінують кисневі сполуки, головним чином це силікати та оксиди. Серед силікатів найбільш розповсюдженими є острівні та ланцюжкові. Зокрема, олівіни є характерними мінералами металургійних шлаків, вогнетривів, синтетичної залізорудної сировини. Крім звичайних для природних об'єктів форстеритів та фаялітів, у технічному камінні можуть бути присутні й більш рідкісні представники групи олівіну – монтичеліт та тефроїт. Чисельні різновиди піроксенів розповсюджені у кам'яному литві, металургійних шлаках та деяких видах кераміки. Воластоніт, природна розповсюдженість якого обмежується контактово-метаморфічними утвореннями, є характерним мінералом керамічних матеріалів, металургійних шлаків, вогнетривів, продуктів скляного виробництва. Меліліти, які взагалі нечасто зустрічаються у природних гірських породах, є головними породотвірними мінералами доменних шлаків. Натомість, найхарактерніші мінерали магматичних та метаморфічних порід – плагіоклази, лише інколи спостерігаються в окремих представниках металургійних шлаків та кам'яному литві. На відміну від гірських порід, для технічного каміння не характерні гідроксилвмісні стрічкові та шаруваті силікати – амфіболи, слюди, хлорити, тощо. Кварц грає помітну роль у складі бетонів, кераміки та деяких інших будівельних матеріалів. Крім нього, у складі вогнетривів, тонких керамічних виробів та продуктів скляного виробництва розповсюджені й більш високотемпературні поліморфні модифікації кремнезему – кристобаліт та тридиміт. Загалом, дещо вищі, порівняно з природними, температури кристалізації та явища загартування сприяють формуванню у технічних кам'яних матеріалах найбільш високотемпературних поліморфних модифікацій мінералів: псевдоволастоніту – замість воластоніту, карнегіїту замість нефеліну, муліту – замість силіманіту. Ці ж фактори призводять до розширення діапазону ізоморфних заміщень у твердих розчинах піроксенів, олівінів, шпінелідів та інших сполук. І, нарешті, у технічному камінні можуть утворюватись такі хімічні сполуки, які зовсім не зустрічаються у природних гірських породах. Частина з них отримала власні назви. Прикладами таких є: $Ca_3[SiO_5]$ – аліт з портландцементних клінкерів, Al_2TiO_5 – тіаліт з вогнетривів, $Na_2Ca_3[Si_6O_{16}]$ – девітрит з продуктів скляного виробництва, CaS – ольдгаміт з металургійних шлаків, тощо. Інші ж штучні неорганічні сполуки не мають власних мінералогічних назв, тому для їх найменування вживають хімічну номенклатуру: CaC_2 – карбід кальцію, $CaO*Al_2O_3$ – алюмінат кальцію, $CaO*Fe_2O_3$ ферит кальцію, $3CaO*SiO_2$ – трьохкальцієвий силікат, тощо.

Питання для самоконтролю

1. Які фізико-хімічні властивості є спільними для природних та штучних мінералів?
2. У чому полягають явища ізоморфізму та поліморфізму?
3. Якими методами досліджують мінеральний склад технічного каміння?
4. Назвіть мінерали які однаково розповсюджені у гірських породах та штучному камінні.
5. Які чинники визначають розширення діапазону ізоморфних заміщень у твердих розчинах штучних мінералів, порівняно з природними?

РОЗДІЛ 3
ХІМІЧНИЙ СКЛАД ТЕХНІЧНОГО КАМІННЯ

Крім мінерального складу, важливою речовинною характеристикою технічного каміння є його якісний та кількісний хімічний склад. Під *якісним хімічним складом* звичайно розуміють перелік хімічних елементів або їх найпростіших сполук (оксидів), з яких складається технічне каміння. *Кількісний хімічний склад* характеризується вмістом окремих хімічних елементів або їх найпростіших сполук. Хімічний склад технічного каміння визначається у спеціалізованих лабораторіях методами аналітичної хімії.

Оскільки технічний камінь отримується з природної мінеральної сировини, його якісний хімічний склад у цілому є близьким до складу гірських порід та породотвірних мінералів. Загальновідомо, що з більш як 100 відомих наразі хімічних елементів лише 9 грають помітну роль в хімічному складі гірських порід земної кори (рис.3.1). У порядку зменшення їх значущості це: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H. З огляду на важливе породотвірне значення, їх називають *петрогенними елементами*.

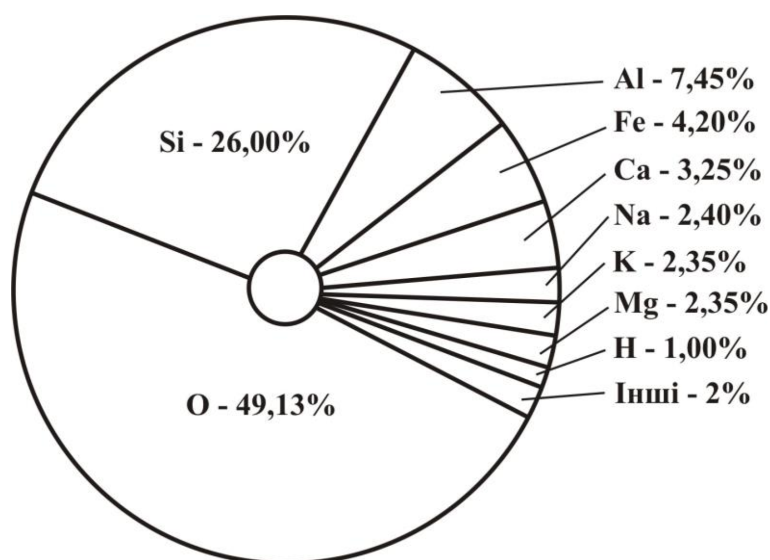


Рис. 3.1. Середній хімічний склад земної кори

Середній вміст у земній корі кожного з петрогенних елементів перевищує 1%, а разом вони складають більше 98% від загальної ваги земної кори. Інколи, до переліку петрогенних елементів також додають Ti, Mn, C, P, S та Cl, для кожного з яких середній вміст у земній корі лежить у межах 0,1-1%. Усі інші хімічні елементи входять до складу гірських порід та породотвірних мінералів лише у незначних кількостях, звичайно – менше 0,1%, хоча й можуть концентруватися в мінералах, що не мають породотвірного значення. Тому, їх часто іменують *домішковими* або *мікроелементами*. Зокрема, до мікроелементів належать кольорові та благородні метали: Cu, Sn, Pb, Zn, Ni, Au, Ag, Pt. Сюди ж потрапляють так звані рідкісні та розсіяні метали: Li, Rb, Cs, Be,

Sr, Ba, Sc, Y, TR, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Th, U, тощо. Неметалічними мікроелементами є: F, Br, B, N, As.

Як і у випадку гірських порід, кількісний хімічний склад технічного каміння прийнято подавати у оксидній формі, тобто у вигляді відсоткового вмісту *петрогенних компонентів (оксидів)*: SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, *FeO, MnO, MgO, CaO*, Na_2O, K_2O, P_2O_5, H_2O, CO_2 (таблиці 3.1-3.2). Натомість, вміст мікроелементів звичайно подають у грамах на тону (г/т), або у частинах міліонну (ppm): 1 г/т = 1 ppm = 0,0001%.

Таблиця 3.1. Хімічний склад деяких гірських порід, що використовуються у якості сировини при отриманні технічного каміння, дані [8]

Порода	Базальт	Граніт	Глина	Вапняк	Пісковик	Кварцит
Компонент	ваг. %					
SiO_2	48,80	70,18	58,10	5,19	78,33	90,1
TiO_2	2,19	0,39	0,65	0,06	0,25	-
Al_2O_3	13,98	14,47	15,40	0,81	4,77	5,04
Fe_2O_3	3,59	1,57	4,02	0,54	1,07	1,07
FeO	9,78	1,78	2,45	-	0,3	0,27
MnO	0,17	0,12	-	0,05	-	-
MgO	6,70	0,88	2,44	7,89	1,16	0,38
CaO	9,38	1,99	3,11	42,57	5,50	0,38
Na_2O	2,59	3,48	1,30	0,05	0,45	0,25
K_2O	0,69	4,11	3,24	0,33	1,31	1,62
P_2O_5	0,33	0,19	0,17	0,04	0,08	-
H_2O	1,80	0,84	5,00	0,77	1,63	0,52
CO_2	-	-	2,63	41,54	5,03	-

Таблиця 3.2. Хімічний склад деяких представників технічного каміння за даними [2, 4]

Порода	Скло	Шамот	Динас	Фарфор	Шлак	Цемент
Компонент	ваг. %					
SiO_2	75,85	54,80	95,03	71,04	38,91	21,56
TiO_2	-	-	0,04	0,34	0,08	-
Al_2O_3	0,25	39,20	0,45	23,7	7,04	8,51
Fe_2O_3	0,15	2,07	1,45	0,33	0,08	4,38
FeO	-	0,44	0,11	-	0,58	-
MnO	-	-	0,02	-	0,56	-
MgO	0,16	1,32	0,08	0,43	3,01	-
CaO	8,65	0,75	2,53	0,57	47,59	64,30
Na_2O	13,38		0,03	0,85	0,05	
K_2O	1,02	0,92	0,18	2,90	0,92	
P_2O_5	-	-	-	-	-	-
H_2O	-	-	-	0,06	-	-
CO_2	-	-	-	-	-	-

Зауважимо, що кількісні співвідношення петрогенних компонентів у технічному камінні лише в окремих досить рідкісних випадках є такими ж як у гірських породах. Зокрема, у випадку кам'яного литва, отриманого шляхом плавлення базальтів та діабазів, кількісний хімічний склад самого литва та петрургійної сировини є майже ідентичними. Форстеритові вогнетриви за хімізмом є подібними до природних дунітів та олівінітів, з яких вони отримуються. Хімічний склад високо-глиноземистих металургійних шлаків схожий з деякими базальтами. У більшості ж випадків при виробництві технічного каміння природні сировинні матеріали підлягають збагаченню, очищенню, змішуванню та іншим речовинним перетворенням. Як результат, природні співвідношення петрогенних компонентів зазвичай порушуються. Наприклад, у багатьох природних магматичних породах спостерігається сумісне знаходження глинозему (Al_2O_3), вапна (CaO) та лугів (Na_2O та K_2O) з характерними кореляційними зв'язками між концентраціями цих петрогенних оксидів. У хімічному складі технічного каміння наближені до природних кількісні співвідношення Al_2O_3 з CaO, Na_2O та K_2O, зустрічається лише у виняткових випадках. Натомість, мають місце такі співвідношення, які не характерні для природних об'єктів. Зокрема, у технічному склі, на відміну від природних обсидіанів, головними петрогенними оксидами є SiO_2, CaO, Na_2O, при вкрай незначному вмісті Al_2O_3. У алюмосилікатних вогнетривах, навпаки, маємо надзвичайно високий вміст Al_2O_3 і лише незначні кількості CaO, Na_2O та K_2O. У багатьох металургійних шлаках зазвичай майже відсутні луги, а кількісні співвідношення SiO_2, CaO та Al_2O_3 є такими, що нечасто зустрічаються у гірських породах. Суттєвими хімічними складовими цілої низки представників технічного каміння можуть бути Pb, Zn, Zr, Ba, B_2O_3, P_2O_5 та інші компоненти, які у гірських породах зазвичай присутні лише у домішкових кількостях.

Для з'ясування особливостей хімічного складу гірських порід розроблена ціла низка петрохімічних розрахунків та графічних методів [37], які можна з успіхом застосовувати і для технічного каміння. Зокрема, широкого використання набули чисельні *петрохімічні коефіцієнти*: CaO/SiO_2, $(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)$, $Al_2O_3/(CaO+Na_2O+K_2O)$, тощо. За необхідності, вагові відсотки петрогенних компонентів перераховують у атомні або молекулярні кількості (таблиця 3.3), які більш наглядно віддзеркалюють кількісні співвідношення атомів у хімічних сполуках. Хімічний склад технічного каміння можна також перерахувати на нормативний (віртуальний) мінеральний склад, застосувавши метод CIPW, нормативно-молекулярний метод Нігглі або іншу методику, адаптовану під досліджуваний об'єкт. *Нормативний склад* дає спрощене уявлення про те, які мінерали і у якій кількості (%) можуть входити до складу досліджуваного технічного каміння (таблиця 3.3). Крім табличної форми, для відображення даних про хімічний склад технічного каміння широко використовують графічні побудови. Разом зі звичайними двохкомпонентними діаграмами досить часто застосовуються трьохкомпонентні графіки, наприклад – $CaO–SiO_2–Al_2O_3$ (рис.3.2).

Таблиця 3.3. Перерахунок хімічного складу петургійної сировини на нормативний склад методом CIPW

Хімічний склад		
Компонент	ваг. %	мол. к-ть
SiO_2	50,52	847
TiO_2	0,93	118
Al_2O_3	8,47	837
Fe_2O_3	7,73	488
FeO	10,06	141
MnO	0,23	32
Mg O	5,38	1345
CaO	10,51	1818
Na_2O	3,27	531
K_2O	1,20	128
P_2O_5	0,98	7

Нормативний склад, %		
SiO_2	Кварц	3,0
$Na[AlSi_3O_8]$	Альбіт	27,83
$Ca[Al_2Si_2O_8]$	Анортит	4,93
$K[AlSi_3O_8]$	Ортоклаз	7,15
$CaMg[Si_2O_6]$	Діопсид	33,81
$(Mg,Fe)[Si_2O_6]$	Гіперстен	7,91
$FeTiO_3$	Ільменіт	1,79
Fe_3O_4	Магнетит	11,29
$Ca_3[PO_4]_3$	Апатит	2,29

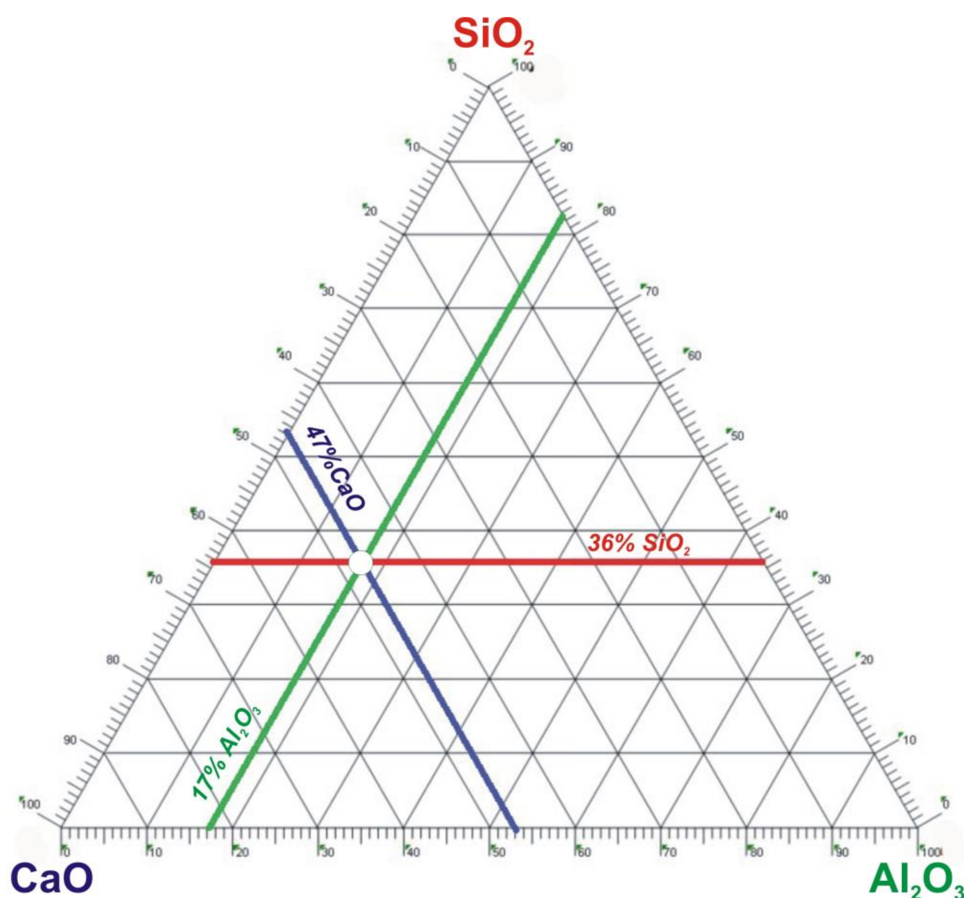


Рис. 3.2. Трьохкомпонентний графік з винесеною на нього точкою складу: *CaO – 47%, SiO_2 – 36%, Al_2O_3 – 17%.*

Винесення результатів хімічного аналізу на трьохкомпонентний графік проілюстровано на рис.3.2. Послідовність дій при цьому наступна:

1) Нормуємо сумарний вміст трьох обраних компонентів на 100%. У прикладі наведеному на рис.3.2 первинні аналітичні визначення вмісту складали: CaO – 45%, SiO_2 – 34%, Al_2O_3 – 16%. Після нормування були отримані значення: CaO – 47%, SiO_2 – 36%, Al_2O_3 – 17%, які й виносилися на графік;

2) Відкладаємо на графіку нормований вміст CaO у вигляді лінії, що відбиває на двох відповідних сторонах трикутника значення 47% та орієнтується паралельно до третьої сторони SiO_2 – Al_2O_3;

3) Відкладаємо нормований вміст Al_2O_3 у вигляді лінії, що відбиває на двох відповідних сторонах трикутника значення 16% та орієнтується паралельно до третьої сторони CaO – SiO_2;

4) Відкладаємо вміст SiO_2 у вигляді лінії, що відбиває на двох відповідних сторонах трикутника значення 34% та орієнтується паралельно до третьої сторони CaO – Al_2O_3;

5) Точка перетину трьох намальованих ліній відображає хімічний склад досліджуваного зразка.

Питання для самоконтролю

1. Назвіть 9 петрогенних хімічних елементів.
2. Що розуміють під кількісним хімічним складом технічного каміння?
3. У яких одиницях вимірюють вміст мікроелементів?
4. Чим зумовлена різниця кількісних співвідношень петрогенних елементів у гірських породах та технічному камінні?
5. Винесіть на трьохкомпонентний графік хімічний склад шлаку з таблиці 3.2.

РОЗДІЛ 4
ВНУТРІШНЯ БУДОВА ТЕХНІЧНОГО КАМІННЯ

Разом з мінеральним та хімічним складом, важливою петрографічною ознакою технічного каміння є особливості його внутрішньої будови – структура та текстура. Оскільки будова технічного каміння безпосередньо залежить від способу його отримання та технологічних особливостей синтезу, ця ознака має надзвичайне значення, як для ідентифікації штучних кам'яних матеріалів, так і для вирішення прикладних завдань по вдосконаленню технологій виробництва, контролю за якістю та умовами експлуатації. Вже при першому візуальному огляді кам'яного матеріалу петрограф у першу чергу звертає увагу на так звані *«макроскопічні»* особливості будови – загальну кристалічність, характер розподілу мінеральних агрегатів, розмір окремих мінеральних зерен, тощо. Для вивчення більш тонких особливостей будови незамінними є мікроскопічні дослідження. Попередньо зразки технічного каміння можна роздивитись при невеликому збільшенні під бінокулярним стереоскопічним мікроскопом МБС. Подальші більш детальні дослідження під поляризаційним мікроскопом у прохідному та відбитому світлі потребують виготовлення спеціальних препаратів – шліфів та аншліфів. Крім оптичної мікроскопії, для вивчення внутрішньої будови технічного каміння наразі широко застосовують методи електронної мікроскопії.

Зауважимо, що петрографічні поняття та терміни, які вживаються при вивченні будови гірських порід, можна з успіхом застосовувати й для технічного каміння. Базове значення при цьому мають поняття структура та текстура, які надалі використовуються у розумінні, прийнятому у вітчизняній петрографічній літературі [26, 30-31].

4.1. Структура технічного каміння

Структура – *особливості будови технічного каміння, які визначаються ступенем його кристалічності, а також розміром та формою мінеральних зерен.* Принагідно зазначимо, що у англомовній літературі ці особливості будови кам'яних матеріалів характеризують терміном «*texture*», що може викликати певну плутанину при перекладі, оскільки під поняттям *«текстура»* вітчизняні автори розуміють дещо інше (див. нижче).

У залежності від масштабу прояву, прийнято розрізняти макроструктуру та мікроструктуру кам'яних матеріалів. Макроструктура визначається візуально або з використанням лупи. Найбільш характерними макроструктурами технічного каміння є явнокристалічна, уламкова, дрібнозерниста, афанітова та склувата.

Явнокристалічна або, інакше, *фанеритова структура* притаманна тим представникам технічного каміння, що повністю складаються з достатньо великих кристалічних зерен (> 1 мм), які розрізняються неозброєним оком (рис.4.1). Відповідно до абсолютного розміру зерен, серед явнокристалічних структур розрізняють середньозернисті (1-5 мм), крупнозернисті (5-20 мм) та гіганто-зернисті (>20 мм). Якщо ж технічне каміння складається з кристалічних зерен розміром менше 1 мм і їх ще можна розрізнити у лупу, структуру визначають як *дрібнозернисту*. На відміну від гірських порід, у технічному камінні явнокристалічна структура формується не так часто. Вона зустрічається у деяких різновидах металургійних шлаків та вогнетривів, отриманих при повільному застиганні розплаву.



Рис. 4.1. Явнокристалічна структура штучного карбіду кремнію

Уламкова структура обумовлена присутністю уламків мінералів або гірських порід, зцементованих більш дрібнозернистим або афанітовим матеріалом (рис.4.2). Уламки мінералів та гірських порід мають характерну уламкову форму – гострокутну, напівокатану або окатану. Уламки, розміром більше 1 мм, добре розрізняються неозброєним оком. Якщо технічне каміння складається більш дрібними уламками, структура визначається як *дрібнозерниста*. Уламкова структура властива для бетонів, грубих керамічних матеріалів, тощо.



Рис. 4.2. Уламкова структура бетонного каменю

Дрібнозерниста структура виявляє свою зернистість завдяки дрібній шершавості на свіжих поверхнях зламу (рис.4.3). При цьому окремі зерна, розмір яких може коливатись у діапазоні 0,1-1 мм, погано розрізняються неозброєним оком, але їх ще можна побачити у лупу. Якщо, за допомогою лупи можна ідентифікувати кристалічну або, навпаки, уламкову форму мінеральних зерен, структура може отримати більш точне визначення – *дрібнозерниста кристалічна (дрібнокристалічна)* або *дрібнозерниста уламкова (дрібно-уламкова)*, відповідно. Для більш однозначної ідентифікації та подальшого дослідження дрібнозернистих структур слід використовувати мікроскопічні методи. Дрібнозернисті структури властиві для кам'яного литва, металургійних шлаків, литих вогнетривів, гіпсових в'яжучих, абразивних матеріалів.

В *афанітовій структурі,* на відміну від дрібнозернистої, ні кристалічні зерна, ні уламки не розрізняються навіть у лупу (рис.4.4), хоча й можуть бути виявлені при мікроскопічних дослідженнях. Технічне каміння з афанітовою структурою виглядає щільним, не зернистим, без характерної дрібної шершавості на свіжих поверхнях зламу. Такими є тонкі керамічні вироби, наприклад – фаянс, в'яжучі матеріали, металургійні шлаки, тощо.



Рис. 4.3. Дрібнозерниста структура цементно-піщаної штукатурки



Рис. 4.4. Афанітова структура на зламі фарфорових уламків

Склувата структура відрізняється від усіх попередніх тим, що ні кристалічність, ні зернистість тут не розрізняються навіть під мікроскопом. Технічне каміння зі склуватою структурою має характерний скляний блиск та раковистий злам (рис.4.5). Крім власне скла, такими є деякі металургійні шлаки, які формувалися у умовах переохолодження розплаву.



Рис. 4.5. Склувата структура технічного скла

Мікроструктура технічного каміння визначається у спеціальних препаратах – шліфах та аншліфах, за допомогою поляризаційного або електронного мікроскопів. Зокрема, під поляризаційним мікроскопом можна порівняно легко з'ясувати ступінь кристалічності кам'яного матеріалу. За ступенем кристалічності мікроструктури поділяють на склуваті, повнокристалічні та неповнокристалічні. Окреме місце посідають такі мікроструктури як порфірова, прихованокристалічна та мікроуламкова.

Склувата мікроструктура характеризує технічне каміння з мінімальною кристалічністю, яке більш ніж на 90% складається зі склофази. У шліфах під поляризаційним мікроскопом *склофаза* (скорочено – скло) є *ізотропною* – при включеному аналізаторі вона чорна і ніяк не реагує на поляризоване світло (рис.4.6). Натомість, поодинокі кристалічні зерна, які інколи можуть бути присутніми у склі, при включеному аналізаторі яскраво забарвленні і під час

обертання столика мікроскопу почергово “просвітлюються” та “згасають”. Так реагують на поляризоване світло анізотропні кристалічні речовини. Склувата структура утворюється в умовах дуже швидкого охолодження розплаву. Такі умови є найбільш несприятливими для утворення зародків кристалів та їх подальшого росту, тому “переохолоджений” розплав, застигаючи, перетворюється на тверду аморфну речовину – скло. Зазначимо, що скло є доволі нестійкою речовиною і з плином часу воно поступово розкристалізовується – *девітрифікується*.

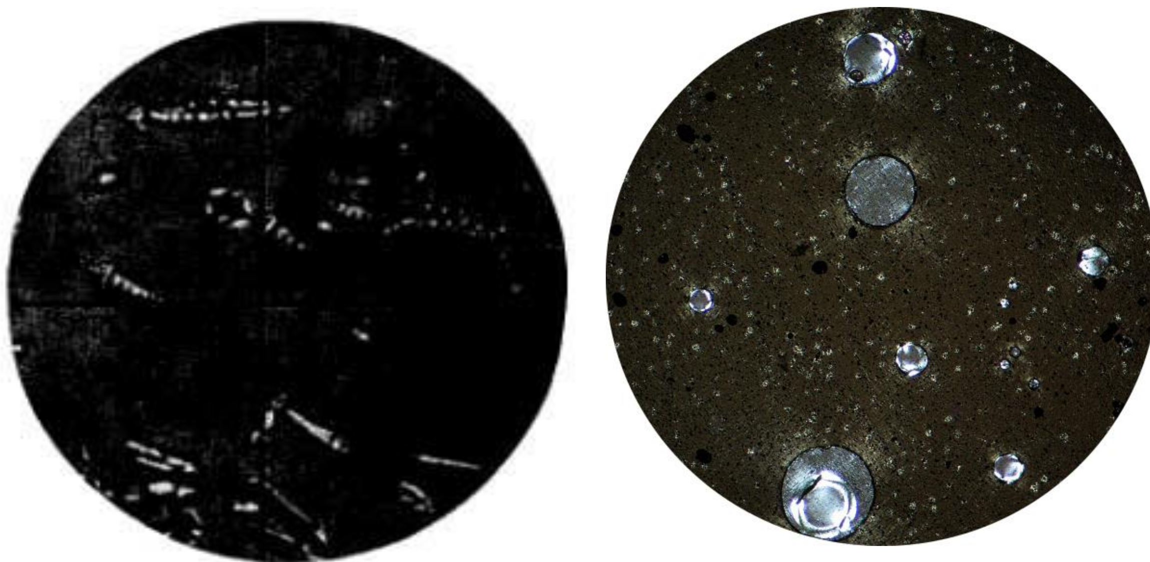


Рис. 4.6. Склувата мікроструктура під поляризаційним мікроскопом: *а – технічне скло; б – природний обсидіан. В обох випадках при включеному аналізаторі склофаза є чорною ізотропною, натомість поодинокі кристалічні зерна мають світле інтерференційне забарвлення.*

Повнокристалічна мікроструктура властива для технічного каміння, що складається лише з кристалічних зерен та зовсім не містить склофази, тобто має максимальну кристалічність. Під поляризаційним мікроскопом кристалічні зерна у той чи інший спосіб виявляють свою анізотропію. Так, більшість з них, при включеному аналізаторі мають яскраве інтерференційне забарвлення, почергово “просвітлюючись” та “згасаючи” при обертанні столика мікроскопу. Іншими ознаками кристалічності мінеральних зерен є правильне кристалографічне огранування, спайність, тощо (рис.4.7). У залежності від розміру зерен повнокристалічні мікроструктури можуть бути крупнозернистими (5-20 мм), середньозернистими (1-5 мм), дрібнозернистими (0,1-1 мм) та мікрозернистими (0,01-0,1 мм). Повнокристалічні мікроструктури можуть утворюватись у технічному камінні отриманому з розплаву, з розчину, а також при твердофазному спеченні. Загальним правилом є те, що при повільній кристалізації отримується більший розмір кристалічних зерен, а при швидкій – менший. Форма кристалічних зерен у технічному камінні залежить від способу та порядку їх виокремлення. В петрографічній практиці ступінь досконалості кристалографічного огранування мінералів характеризується поняттям *ідіоморфізму* (“ідіос” – власний, “морфос” – форма, грец.) Звичайно розрізняють ідіоморфні, гіпідіоморфні та ксеноморфні форми виокремлень

мінералів. *Ідіоморфні форми* виокремлень мінералів характеризуються правильними кристалографічними обмеженнями. Ідіоморфні кристали виникають у найбільш сприятливих умовах. Зокрема, мінеральне зерно, яке починає кристалізуватись раніше за усі інші, має можливість отримати ідіоморфну форму. *Ксеноморфні форми* мають неправильні випадкові обмеження і виникають в несприятливих умовах росту мінералів, наприклад, у проміжках між іншими попередньо-утвореними мінералами. *Гіпідіоморфні форми* характеризуються присутністю як правильних кристалографічних, так і неправильних випадкових обмежень. У випадку гіпідіоморфних форм мінерал проявляє лише частковий ідіоморфізм, тобто є ідіоморфним відносно одних мінералів, але ксеноморфним – відносно інших, що звичайно визначається послідовністю кристалізації. Для технічного каміння отриманого при повільному охолодженні розплаву або розчину властивою є повнокристалічна *гіпідіоморфнозерниста мікроструктура*, в якій залежно від послідовності кристалізації одні мінерали проявляють ідіоморфізм по відношенню до інших. Більш рідкісними є такі повнокристалічні мікроструктури як панідіоморфнозерниста та алотріоморфнозерниста. *Панідіморфнозерниста* мікроструктура характеризується присутністю лише ідіоморфних зерен, *алотріоморфнозерниста* – лише ксеноморфних. З двома останніми дещо схожі *гранобластові мікроструктури* окремих представників технічного каміння, отриманого твердофазним спіканням.

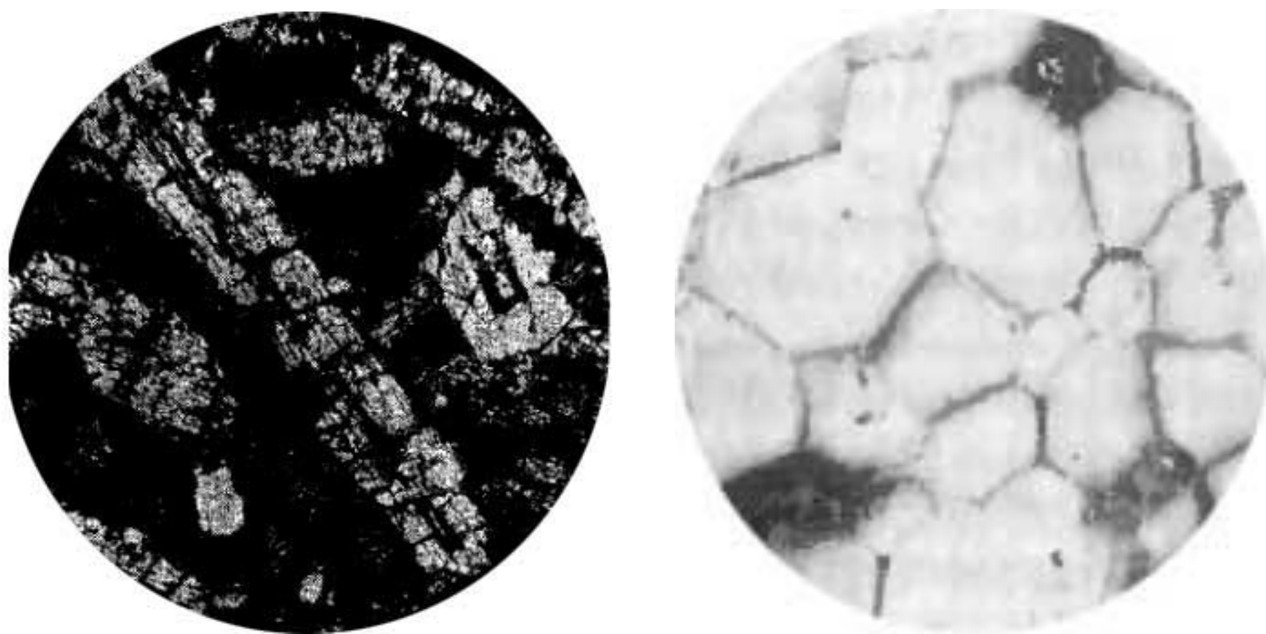


***Рис. 4.7. Повнокристалічні мікроструктури під мікроскопом**: а – гіпідіоморфнозерниста структура металургійного шлаку, фаяліт проявляє ідіоморфізм по відношенню до піроксену та магнетиту; б – панідіоморфнозерниста структура плавленого периклазового вогнетриву.*

Неповнокристалічна мікроструктура – структура технічного каміння, що містить у своєму складі і склофазу і кристалічні зерна (рис.4.8). Таким чином,

за ступенем кристалічності неповнокристалічна мікроструктура посідає проміжне місце між склуватою та повнокристалічною. Вміст скла при цьому не перевищує 90%. При більшому його вмісті структура визначається як склувата. Інколи ж скла, навпаки, настільки мало, що структуру можна помилково прийняти за повнокристалічну. Неповнокристалічна мікроструктура, як і склувата, утворюється при швидкому застиганні магми. Тому, кристалічні зерна тут зазвичай мають невеликі розміри – менше 1 мм. Їх форма може бути як ідіоморфною, так і ксеноморфною. Дрібні кристалічні зерна, які внаслідок швидкої кристалізації мають дуже видовжену в одному напрямку рейковидну або голчасту форму, називають *мікролітами*. Крім них, для неповнокристалічних структур характерним є утворення *скелетних кристалів* та *сферолітів*.

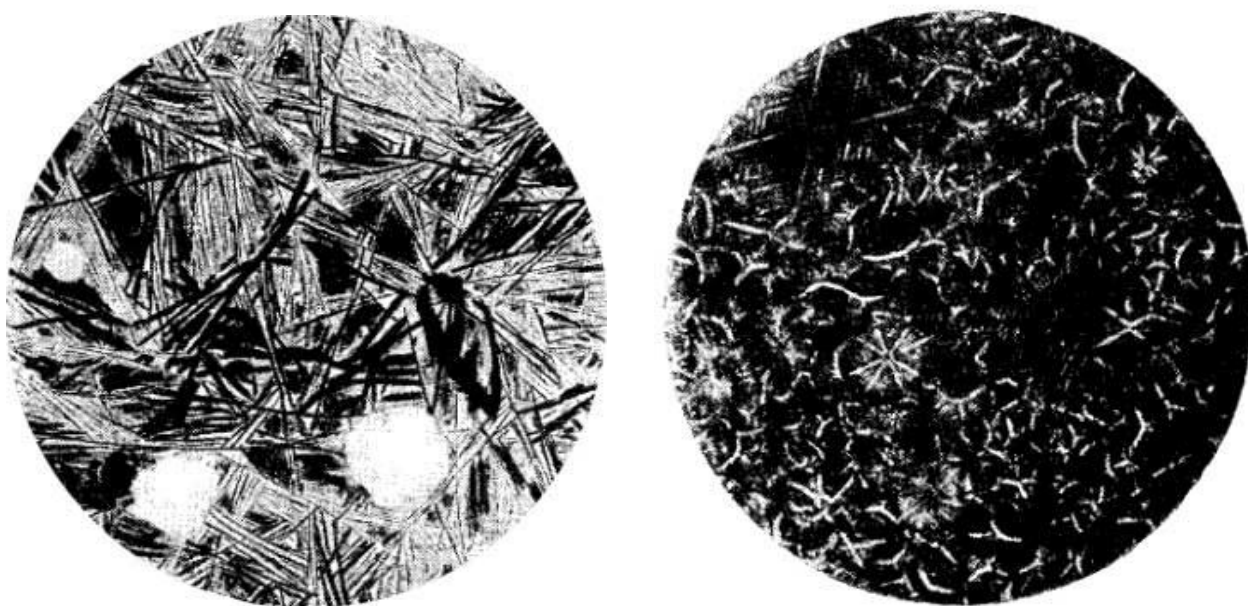


Рис. 4.8. Неповнокристалічні мікроструктури під мікроскопом: *а – електрозварювальний шлак, склофаза просякнута мікролітами пірофаніт-гейкілітового мінералу; б – доменний шлак, склофаза містить скелетні кристали меліліту.*

Порфірова мікроструктура характеризується наявністю у технічному камінні відносно крупних ідіоморфних кристалів (*порфірових вкрапленикiв*), занурених у погано розкристалізовану *загальну масу* (рис.4.9), яка може бути мікрокристалічною, прихованокристалічною, неповнокристалічною або склуватою. При дослідженні під мікроскопом часто з'ясовується, що ті ж мінерали, які утворюють порфірові вкрапленики, присутні й у загальній масі. Тобто, у камінні з порфіровою структурою ми маємо щонайменше дві *генерації* породотвірних мінералів – *порфірові вкрапленики* та *мікроліти*. Інколи таких генерацій навіть більше, тоді структуру іменують серійно-порфіровою. Порфірова структура формується при двостадійній кристалізації розплаву. Спочатку, при повільному знижені температури, кристалізуються порфірові

вкрапленики. При подальшому швидкому зменшенні температури кристалізується загальна маса.

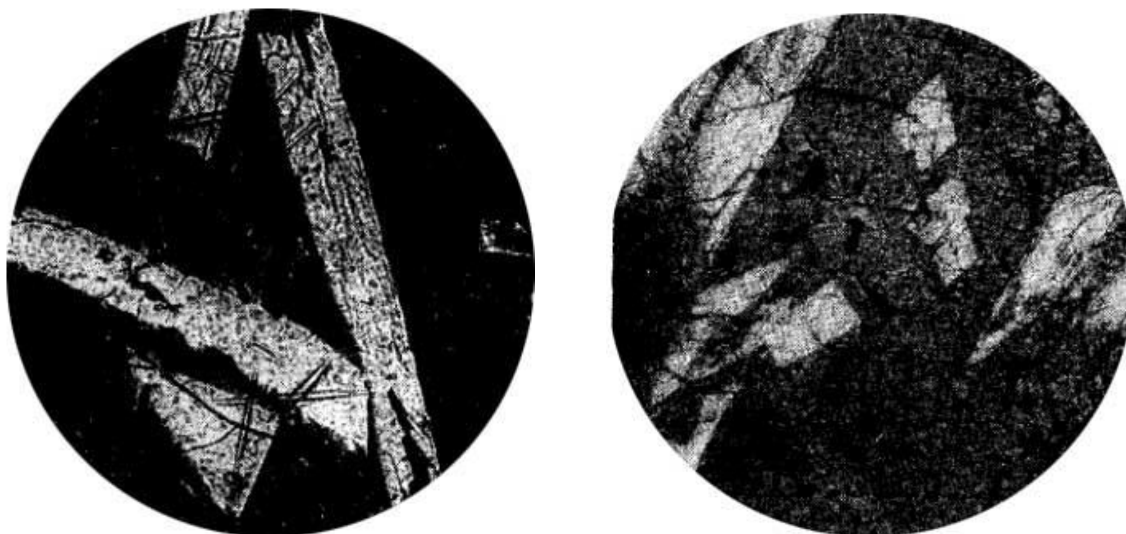


Рис. 4.9. Порфірові мікроструктури під поляризаційним мікроскопом: *а – металургійний шлак, порфірові вкрапленики анортиту занурені у неповнокристалічну загальну масу, що складається зі скла та магнетиту; б – плавлений глиноземистий цемент, порфірові вкрапленики* $CaO*2Al_2O_3$ *занурені у мікрокристалічну загальну масу.*

Прихованокристалічна мікроструктура – структура технічного каміння, що складається з кристалів, розмір яких не перевищує 0,01 мм, тобто є набагато меншим звичайної товщини петрографічного шліфа. Під поляризаційним мікроскопом таке каміння виявляє *агрегатну поляризацію*, коли при включеному аналізаторі загальна маса шліфа при обертанні столику зовсім не згасає, оскільки мікроскопічні зерна накладаються одне на одне у товщі препарату.

Мікроуламкова мікроструктура властива для технічного каміння, що складається з уламків мінералів, розміром менше 0,1 мм, які цементуються кристалічним або аморфним матеріалом. Уламки мінералів мають характерну уламкову форму – гострокутну, напівокатану або окатану. Якщо переважний розмір уламків складає 0,1-1 мм мікроструктура може визначатись як *дрібноуламкова* (рис.4.10).



***Рис. 4.10. Мікроуламкова мікроструктура фаянсу** (а) **та дрібноуламкова мікроструктура цементного каміння** (б)*

4.2. Текстура технічного каміння

Текстура – *особливості будови технічного каміння, які визначаються взаємним розташування його складових частин, а також характером їх розподілу та способом виповнення простору.* Складовими частинами, що визначають текстуру технічного каміння можуть бути: окремі мінеральні зерна та їх агрегати, випадкові включення, а також порожнини, пори та тріщини. Слід брати до уваги, що у англомовній літературі зазначені особливості будови кам'яних матеріалів характеризують терміном «*structure*». Усе різноманіття текстур включає шість типів: пористу, орієнтовану, шарувату, прожилкову, такситову та масивну.

Пориста текстура визначається присутністю у технічному камінні первинних або вторинних порожнин та пор. Первинні пори формуються під час виробництва технічного каміння. Такими, наприклад, є сферичні порожнини, що виникають на місці газових пухирців у шлакових та інших розплавах (рис. 4.11). Первинними є пори, які утворюються під час вологого формування цементного розчину або керамічного матеріалу. Вторинна пористість може з'явитися у процесі перетворення технічного каміння при зберіганні або експлуатації, наприклад, за рахунок розчинення окремих породотвірних мінералів.

Орієнтована текстура визначається більш менш паралельною орієнтацією складових частин технічного каміння у певному напрямку (рис.4.12). Орієнтація мінеральних зерен, мінеральних агрегатів, включень, порожнин та пор може бути зумовлена кількома причинами. Так, внаслідок спрямованого руху розплаву або розчину в певному напрямку в технічному

камінні може формуватися *лінійно-паралельна* орієнтована текстура. При гравітаційному осадженні компонентів технічного каміння з розплаву або розчину, може виникати *плоско-паралельна* орієнтована текстура.



Рис. 4.11. Пориста текстура металургійного шлаку



Рис. 4.12. Орієнтована текстура базальтової вати, яка обумовлена плоско-паралельною орієнтацією мінеральних волокон.



Рис. 4.13. Шарувата текстура металургійного шлаку



Рис. 4.14. Такситова текстура технічного скла

Шарувата текстура характеризується наявністю у технічному камінні більш менш правильних прошарків, що відрізняються за речовинним складом та/або структурою (рис. 4.13). Як правило, головною причиною виникнення шаруватості є пошарове гравітаційне осадження компонентів з розплаву або розчину. Розшарованість може також виникати як наслідок спрямованого руху розплаву або розчину.

Такситова текстура обумовлена наявністю у технічному камінні неправильних ділянок, що відрізняються від загальної маси за речовинним складом та/або структурою (рис. 4.14). Їх походження може бути самим різноманітним. Наприклад, у технічному камінні, отриманому з розплаву, такситова текстура може бути обумовлена попаданням у розплав уламків вогнетривів.

Масивна текстура характеризується однорідним розподілом складових частин в об'ємі технічного каміння, без певної орієнтації, а також без утворення скупчень, прошарків, порожнин та пор. Масивна текстура технічного каміння виключає наявність у ньому будь якої іншої текстури.

Питання для самоконтролю

1. Що впливає на будову технічного каміння?
2. Якими методами досліджують мікроструктуру технічного каміння?
3. За яких умов формується склувата структура технічного каміння?
4. Які мікроструктури може мати технічне каміння з афанітовою будовою?
5. Чим відрізняються поняття структура та текстура?

РОЗДІЛ 5
МЕТОДИ ПЕТРОГРАФІЧНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНІЧНОГО КАМІННЯ

Для дослідження петрографічних особливостей технічного каміння звичайно використовують оптичну та електронну мікроскопію, електонно-зондовий мікроаналіз, рентгеноструктурний аналіз, рентгеноспектральний флуоресцентний аналіз, а також аналітичні методи «мокрої» хімії [7, 25, 26, 33, 36, 38, 40].

5.1. Оптична мікроскопія

Оптична мікроскопія є одним з найбільш вживаних методів дослідження мінерального складу та будови різноманітних кам'яних матеріалів. Сучасні оптичні мікроскопи забезпечують збільшення до 2000-3000^{x} при роздільній здатності до 0,20 мкм. Найбільше застосування у петрографії має особливий тип оптичних мікроскопів – *поляризаційні мікроскопи* (рис. 5.1), збільшення яких звичайно не перевищує 1000^{x}.



Рис. 5.1. Поляризаційний мікроскоп ПОЛАМ РП-1. *Чотири змінних об'єктиви забезпечують діапазон збільшення мікроскопу 50-787,5^{x}. Прозорі препарати досліджуються у прохідному поляризованому світлі, яке попадає на препарат з освітлювача, розташованого під столиком мікроскопу. Для дослідження непрозорих полірованих препаратів мікроскоп обладнаний додатковим освітлювачем відбитого світла, що дозволяє спрямовувати світло на верхню поліровану поверхню досліджуваної речовини.*

На відміну від звичайного оптичного мікроскопу, у поляризаційному мікроскопі, застосовується плоскополяризоване світло. Для цього мікроскоп обладнують особливими оптичними пристроями – поляризатором та аналізатором. *Поляризатор*, який розташований під предметним столиком мікроскопу, перетворює звичайне світло на поляризоване. *Аналізатор*, який розташований над об'єктивом, дає змогу аналізувати поляризоване світло після його проходження крізь препарат.

Крім поляризаційного мікроскопу, при дослідженнях мінералів, гірських порід та штучних кам'яних матеріалів застосовують спеціальні препарати. Для дослідження прозорих та напівпрозорих речовин найбільш вживаними є *імерсійні препарати* та *прозорі петрографічні шліфи,* які вивчають у прохідному світлі. Непрозорі речовини досліджуються в *аншліфах* у відбитому світлі. Найбільш універсальними петрографічними препаратами є *прозоро-поліровані шліфи,* які дозволяють досліджувати і прозорі і непрозорі речовини.

Імерсійний препарат являє собою тонкий порошок досліджуваної речовини, який занурюється у краплю імерсійної рідини (керосин, гліцерин, кедрове масло та ін.), що наноситься на предметне скло та прикривається покривним склом. Основними перевагами імерсійного препарату є швидкість виготовлення, а також можливість визначення цілої низки кристалооптичних характеристик, які є важливими для мікроскопічної діагностики багатьох мінералів. Навіть побіжне вивчення імерсійного препарату під поляризаційним мікроскопом дозволяє оцінити однорідність досліджуваної речовини, її прозорість та кристалічність, попередньо визначити кількість мінеральних фаз та діагностувати окремі мінерали, що дає змогу спрямувати подальші дослідження. Особливо вживані імерсійні препарати при вивчені пухких кам'яних матеріалів та мінеральних концентратів, що складаються оптично прозорими мінералами.

Прозорий шліф являє собою тонку пришліфовану пластинку досліджуваної речовини, товщиною близько 0,03 мм, яку вклеюють канадським бальзамом між предметним та покривним склом (рис. 5.2). *Канадський бальзам* являє собою спеціальний клей з відомим показником заломлення ($n_{к.б.}$=1,537±0,004), який отримується з смоли канадського кедра або сибірської піхти. На відміну від імерсійного препарату, виготовлення петрографічного шліфа є більш трудомістким та дорогим. Звичайно їх виготовляють у спеціалізованих шліфувальних лабораторіях. Основною перевагою петрографічних шліфів є непорушність структурно-текстурних особливостей, а також якісного та кількісного мінерального складу досліджуваної речовини (рис. 5.3), що робить ці препарати незамінними при петрографічних дослідженнях природних та штучних кам'яних матеріалів, що складаються з оптично-прозорих мінералів.

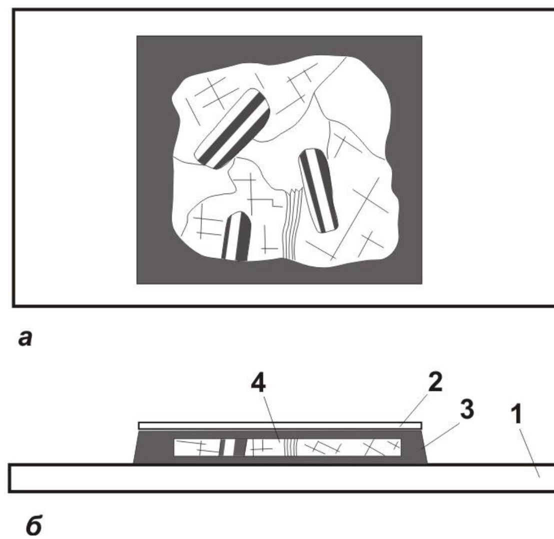


Рис. 5.2. Прозорий петрографічний шліф: *а – вид згори, б – розріз; 1 – предметне скло; 2 – покривне скло; 3 – канадський бальзам; 4 – пластинка гірської породи.*

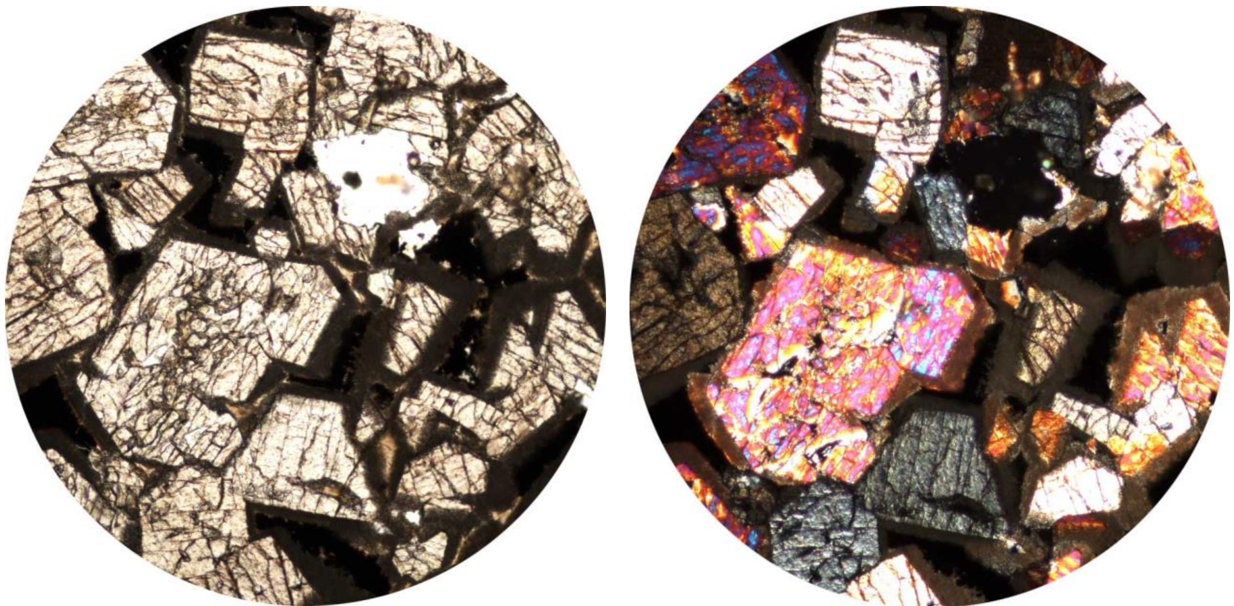


Рис. 5.3. Зображення прозорого шліфа під поляризаційним мікроскопом у прохідному світлі: *а – аналізатор виключений, б – аналізатор включений.*

Аншліф являє невеликий шматок досліджуваної речовини з однією штучно прирізаною або пришліфованою плоскою поверхнею, що полірується до дзеркального блиску. На відміну від імерсійних препаратів та прозорих петрографічних шліфів, аншліфи використовуються при дослідженнях оптично-непрозорих мінералів, металів та металевих сплавів. Для цього застосовують спеціальні мінераграфічні мікроскопи або звичайний поляризаційний мікроскоп обладнують додатковим освітлювальним пристроєм

відбитого світла. Крім оптичної мікроскопії, аншліфи також придатні для досліджень іншими фізичними та хімічними методами, наприклад методами електронної мікроскопії та електронно-зондового мікроаналізу.

Прозоро-полірований шліф являє тонку пластинку досліджуваної речовини, товщиною 0,03 мм або трохи більше, що наклеєна епоксидною смолою на предметне скло та відполірована до дзеркального блиску. Товщина препарату та наявність верхньої полірованої поверхні дозволяють проводити мінералого-петрографічні дослідження у прохідному світлі на звичайному поляризаційному мікроскопі, а також і у відбитому світлі з застосуванням додаткового освітлювача або мінераграфічного мікроскопу. Це дає можливість вивчати як оптично-прозорі мінерали, так і непрозорі мінерали, метали та сплави в одному й тому ж препараті (рис. 5.4). На відміну від звичайного петрографічного шліфа, прозоро-полірований шліф позбавлений покривного скла, що робить його найбільш універсальним та доступним й для інших методів дослідження, наприклад електронної мікроскопії та електронно-зондового мікроаналізу.

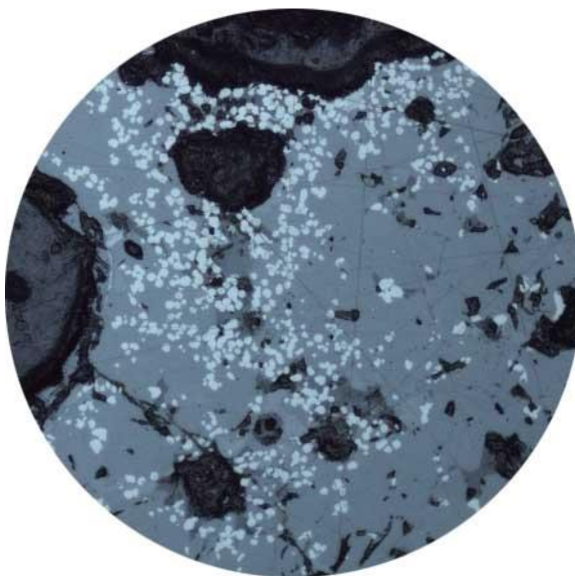


Рис. 5.4. Зображення прозоро-полірованого шліфа під поляризаційним мікроскопом у відбитому світлі при виключеному аналізаторі.

5.2. Електронна мікроскопія

Електронна мікроскопія – ще один метод дослідження внутрішньої будови та речовинного складу кам’яних матеріалів. В електронних мікроскопах, на відміну від оптичних, для отримання зображення використовується не світло, а *потік електронів*. Це дозволяє досягати збільшення вище 1000000^x при роздільній здатності до 0,1 нм. Звичайно електронно-мікроскопічні

дослідження виконуються у глибокому вакуумі. Потік електронів генерується електронною гарматою та фокусується спеціальними магнітними лінзами. У *растрових електронних мікроскопах* (РЕМ) – рис.5.5, що є найбільш вживаними при мінералого-петрографічних дослідженнях, відхиляючі електромагнітні котушки переміщують сфокусований пучок електронів, який часто іменується *електронним зондом,* у двох взаємно-перпендикулярних напрямках, скануючи поверхню зразка.

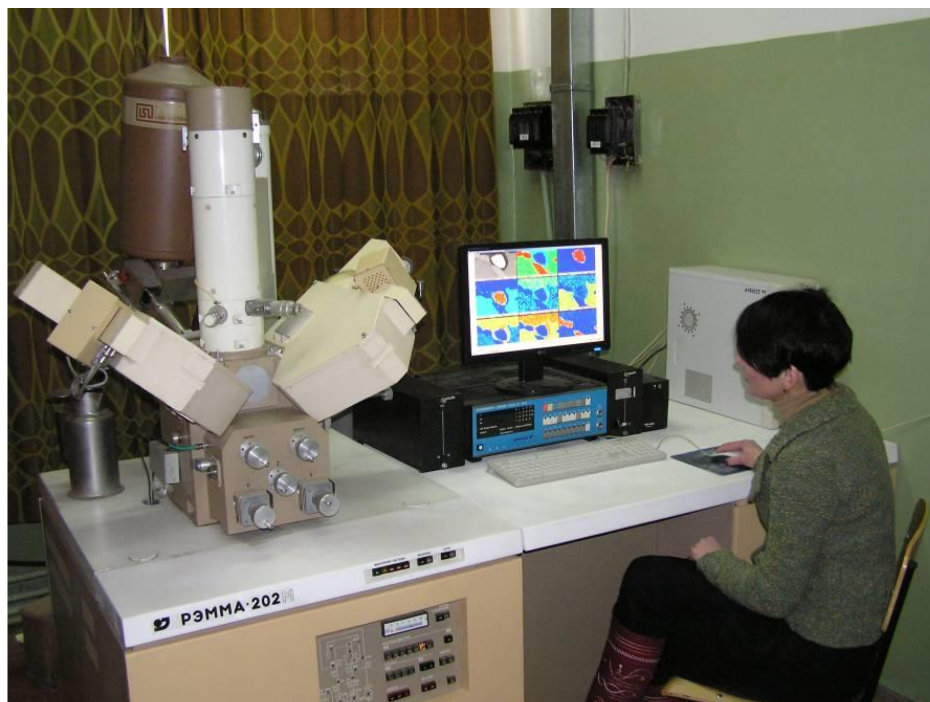


Рис. 5.5. Растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатор РЕММА-202М.

Об'єктами досліджень на РЕМ можуть бути звичайні зразки гірських порід, мінералів та штучних кам'яних матеріалів, а також попередньо виготовлені аншліфи та прозоро-поліровані шліфи. Досліджувану поверхню зразка звичайно напиляють тонким електропровідним покриттям, наприклад – графітом, золотом, платиною. Первинні електрони, взаємодіючи з матеріалом досліджуваного зразка, генерують декілька типів випромінювання: вторинні електрони, відбиті електрони, характеристичне рентгенівське випромінювання, катодолюмінесценцію та ін. Кожний з них може бути зафіксований спеціальним *детектором*, що дає змогу отримати декілька режимів формування зображення зразка. Так, в режимі детектування вторинних електронів формується високоякісне зображення рельєфу поверхні зразка з максимальними показниками роздільної здатності та глибини різкості. Зображення у відбитих (зворотно-розсіяних) електронах, яке, крім топографії поверхні, залежить й від середнього атомного номера опроміненої речовини, несе інформацію про просторовий розподіл окремих хімічних елементів у досліджуваному зразку. Чим більший середній атомний номер опроміненої речовини, тим світлішою вона виглядає у відбитих електронах і навпаки (рис.

5.6). І, нарешті, *характеристичне рентгенівське опромінення* дозволяє виконувати якісний та кількісний хімічний аналіз досліджуваної речовини. Сучасні електронні мікроскопи, як правило, обладнуються рентгенівськими спектрометрами, за допомогою яких виконується локальний хімічний аналіз окремих мінеральних зерен та їх частин.

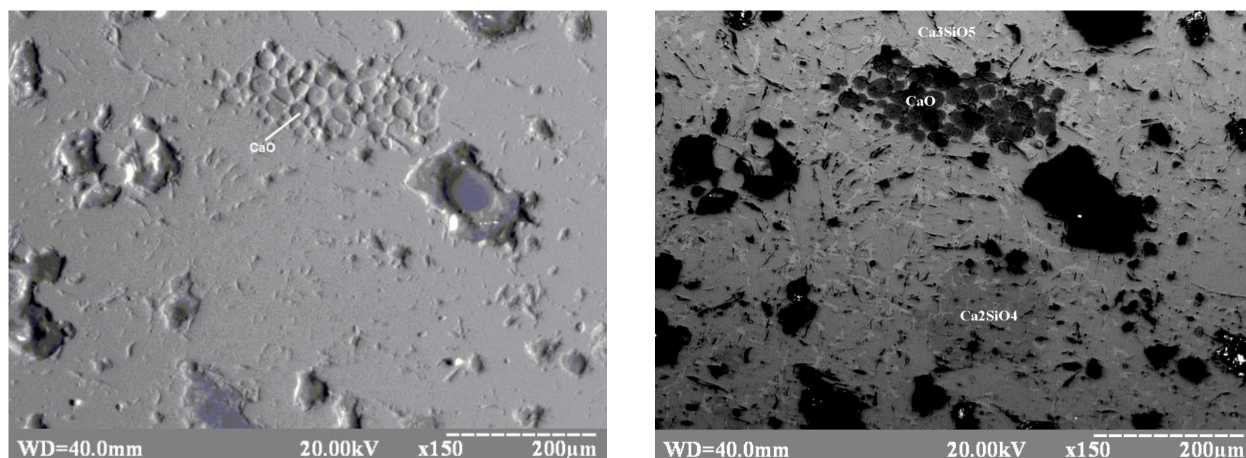


Рис. 5.6. Прозоро-полірований шліф цементного клінкеру на РЕМ: *а – зображення у вторинних електронах демонструє рельєф поверхні препарату; б – зображення у відбитих електронах ілюструє варіації складу, мінеральні фази з більшим середнім атомним номером (Ca_2SiO_4) виглядають більш світлими, порівняно з фазами з меншим середнім атомним номером (CaO).*

5.3. Електронно-зондовий мікроаналіз

Електронно-зондовий рентгеноспектральний мікроаналіз**,** який також звуть *електронним мікрозондовим аналізом*, призначений для визначення якісного та кількісного хімічного складу мікроскопічних ділянок на поверхні зразків кам'яних матеріалів. Локальність цього методу аналізу, тобто розмір аналізованої області, складає біля 1 мкм^3. Метод дозволяє визначати кількісний вміст хімічних елементів з атомними номерами починаючи від 5 (B) і закінчуючи 92 (U) з відносною точністю ~1% та межею виявлення ~0,01%. Просторовий розподіл окремих хімічних елементів у досліджуваному зразку може бути представлений у вигляді лінійних профілів або площинних карт концентрацій того чи іншого елементу. У якості препаратів для дослідження звичайно використовують аншліфи та прозоро-поліровані шліфи. Пухкі матеріали та окремі мінеральні зерна можна змонтувати на предметному склі, повністю заливши їх шаром епоксидної смоли, після застигання якої поверхню препарату шліфують до розкриття досліджуваної речовини, а далі полірують. Як і у електронній мікроскопії, досліджувану поверхню препаратів звичайно напиляють тонким електропровідним покриттям, наприклад – графітом. Для

виконання електронно-зондового мікроаналізу застосовують *електронні мікроскопи-мікроаналізатори*, які обладнані *рентгенівськими спектрометрами*. Останні призначені для реєстрації рентгенівського випромінювання, що збуджується електронним зондом у мікроскопічній області на поверхні досліджуваного зразка. Оскільки спектр цього випромінювання містить *характеристичні лінії* присутніх у аналізованій речовині хімічних елементів, то ідентифікація цих ліній по енергії фотонів або по довжині хвилі дає можливість якісного хімічного (елементного) аналізу. Порівняння інтенсивності ліній аналізованої речовини з інтенсивністю цих же ліній у спеціально виготовленому *стандартному зразку* (чистий елемент або хімічна сполука відомого складу) дозволяє визначити кількісний вміст окремих хімічних елементів (рис.5.7).

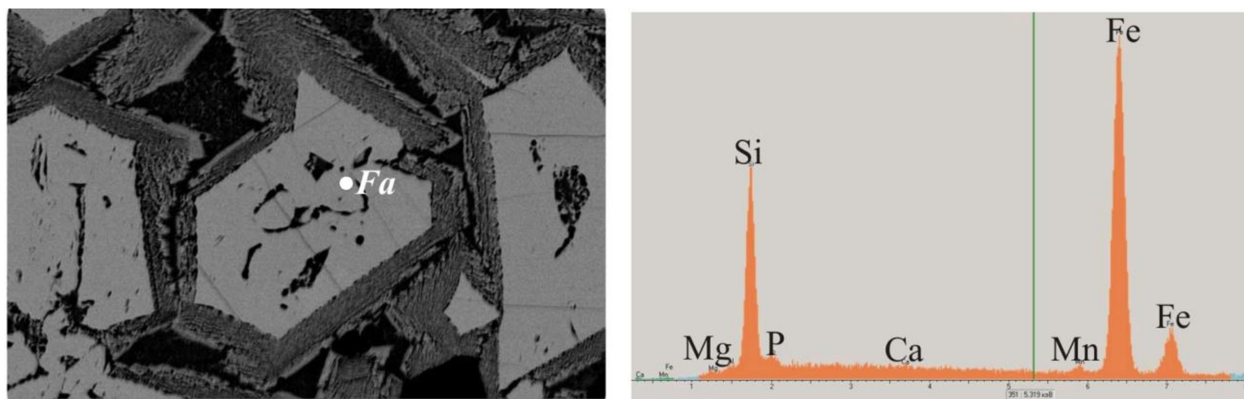


Рис. 5.7. Результат електронно-зондового мікроаналізу фаяліту з давнього металургійного шлаку: *а – зображення препарату у відбитих електронах з точкою аналізу фаяліту; б – енергодисперсійний рентгенівський спектр проаналізованої точки. В результаті аналізу з'ясовано, що проаналізована точка має такий хімічний склад (ваг. %):* SiO_2 *– 29,77, FeO – 65,1, MnO – 0,87, MgO – 0,8, CaO – 0,09. Розрахована кристалохімічна формула досліджуваного фаяліту* $(Fe_{1.9}, Mg_{0.04}, Mn_{0.03})_2[Si_{1.01}O_4]$.

5.4. Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз**,** який також звуть *рентген-фазовим* або, на англомовний манір, *XRD-аналізом,* є одним з найбільш ефективних методів діагностики мінералів та синтетичних неорганічних речовин. Цей метод заснований на явищі дифракції рентгенівського випромінювання (XRD – X-ray diffraction), що відбувається на кристалічних ґратках мінералів. Оскільки, кожний мінеральний вид має свою унікальну кристалічну структуру, при взаємодії з рентгенівським випромінюванням формується індивідуальна дифракційна картинка – *дифрактограма*, яка дає можливість діагностувати досліджуваний мінерал. У процесі рентгеноструктурного аналізу отримуються дані про кристалохімічні характеристики досліджуваних речовин – параметри елементарної комірки, сингонію, просторову групу, координати атомів, тощо.

Найбільш важливими кристалохімічними характеристиками, що використовуються для діагностики штучних мінералів та синтетичних неорганічних сполук є параметри елементарної комірки: головні міжплощинні відстані (d), їх кристалографічні індекси та відносні величини дифракційних максимумів (I/I1). Найбільш придатним для завдань технічної петрографії є так званий *порошковий метод* XRD-аналізу. Досліджувана речовина перед аналізом здрібнюється у тонкий порошок з розміром часток ~0,01 мм. Сам аналіз виконується на спеціальних приладах – рентгенівських *дифрактометрах* (рис. 5.8).



Рис. 5.8. Рентгенівський дифрактометр ДРОН УМ-1

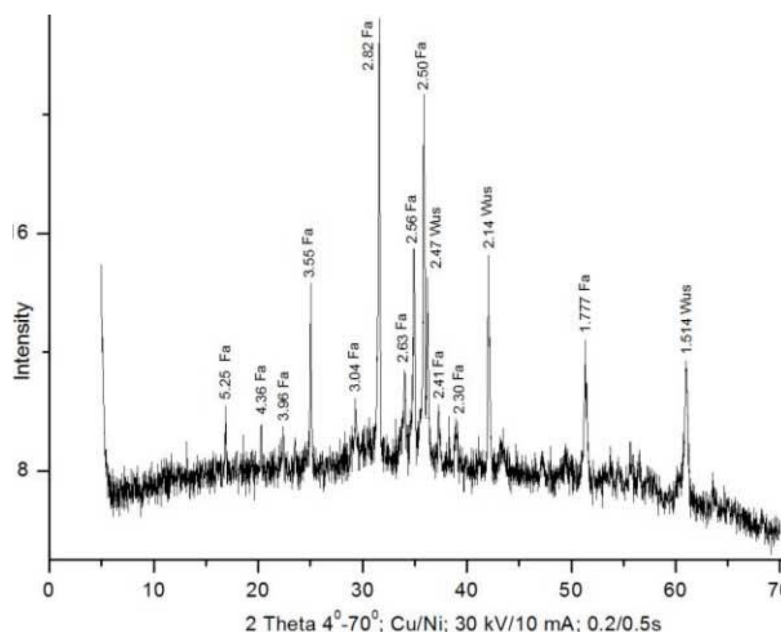


Рис. 5.9. Рентгенівська дифрактограма давнього фаялітового шлаку

Діагностику мінералу за отриманою у процесі аналізу дифрактограмою (рис. 5.9) роблять або за допомогою спеціалізованих рентгенометричних визначників, або застосовуючи рентгенометричні картотеки та бази даних, наприклад, такі як JCPDS та ICDD. Крім діагностики окремих мінеральних індивідів та мономінеральних агрегатів, рентгеноструктурний аналіз застосовують і для визначення мінерального (фазового) складу полімінеральних сумішей – гірських порід, руд, технічних каменів. Зокрема, рентгеноструктурний аналіз необхідний при вивченні фазового складу тонко-дисперсних технічних матеріалів, коли методи оптичної мікроскопії не спрацьовують. Нижня межа визначення окремого мінералу у суміші методом XRD складає 1-5%. Вона залежить від загальної кількості мінеральних фаз у суміші: оптимально – 2-3 мінерали, максимально – 6-7. Існують методики якісного та кількісного XRD-аналізу полімінеральних сумішей.

5.5. Хімічний аналіз

Хімічний аналіз об'єднує у собі цілу низку аналітичних методів визначення валового хімічного складу кам'яних матеріалів. Вміст головних петрогенних компонентів – SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, FeO, Fe_2O_3, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, P_2O_5 та деяких інших, досі традиційно визначають методами «мокрої» хімії. Саму процедуру визначення та отриманий аналітичний результат часто іменують «силікатним аналізом». Для виконання силікатного аналізу беруть зразок кам'яного матеріалу вагою 20-100 гр здрібнюють та розтирають у тонкий аналітичний порошок. Останній сплавляється з содою, після чого розчинюється у соляній кислоті. При цьому породотвірні мінерали повністю руйнуються, а головні петрогенні компоненти переходять у розчин. Подальше визначення їх вмісту виконується шляхом відсадження з аналітичного розчину того чи іншого петрогенного компоненту дією певного хімічного реагенту та наступного зважування відсадженої речовини.

Силікатний аналіз дає вміст петрогенних компонентів у вагових відсотках від загальної ваги проби. Відповідно, цифра 70,18% SiO_2 в хімічному аналізі означає, що зі 100 гр проаналізованої проби 70,18 гр приходиться на кремнезем – SiO_2. Крім «мокрої» хімії, для визначення валового хімічного складу може застосовуватись *рентгеноспектральний (XRF) аналіз,* який може дати вміст як головних петрогенних компонентів, так і мікроелементів (табл. 5.1). Для визначення головних петрогенних компонентів застосовують установку з хвилево-дисперсійним рентгенівським спектрометром. Визначення мікроелементів: Ba, Sr, Rb, Ga, Zr, Y, Pb, Cu, Zn, La, Ce, Nd, U, Th та ін. виконується на установці з енерго-дисперсійним рентгенівським спектрометром (рис. 5.10). Як і у випадку з «мокрою» хімією, зразок кам'яного матеріалу перед аналізом спочатку здрібнюють та розтирають у тонкий порошок з розміром часток до 1 мкм або менше. Але потім цей порошок або

безпосередньо підлягає аналізу, або його попередньо пресують у спеціальні таблетки чи сплавляють з флюсом до стану однорідного скла.

Таблиця 5.1. Результати XRF-аналізу залізорудних окатишів

Зразок	1	2	3	4
Головні петрогенні компоненти, ваг. %				
SiO_2	5,18	4,83	5,08	5,21
TiO_2	0,05	0,04	0,05	0,05
Al_2O_3	0,59	0,55	0,73	0,67
Fe_2O_3	91,21	91,79	92,18	92,15
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02
MgO	0,69	0,66	0,73	0,7
CaO	1,48	1,36	0,53	0,51
Na_2O	0,17	0,15	0,15	0,14
K_2O	0,19	0,17	0,11	0,12
P_2O_5	0,01	0,01	0,01	0,01
Мікроелементи, ppm				
S	0,01	0,01	0,01	0,01
Cl	0,01	0,01	0,01	0,01
Ni	53	53	31	40
Zn	47	32	41	39
Ga	7,5	3,9	7,7	7,4
Rb	25,4	23,8	21,9	17,4
Sr	6,8	3,9	<2	<2
Zr	6,7	4,9	9,8	7,2
Nb	<2	<2	<2	2,1
Pb	4,7	5,3	9,7	2,1
Ba	107	94	95	112



Рис. 5.10. Рентгенівський спектрометр ElvaX для виконання рентгеноспектрального аналізу.

Питання для самоконтролю

1. Який мінімальний розмір об’єктів для спостереження в оптичному мікроскопі?

2. Який універсальний препарат можна досліджувати у прохідному та відбитому світлі на оптичному мікроскопі?

3. Від чого залежить контраст чорно-білого забарвлення мінералів на РЕМ в режимі відбитих електронів?

4. Для чого застосовується електронно-зондовий мікроаналіз?

5. Що спільного і чим відрізняються рентгеноспектральний та рентгеноструктурний аналізи?

РОЗДІЛ 6
КАМ'ЯНЕ ЛИТВО

Кам'яне литво являє собою технічний камінь, вироблений шляхом лиття та кристалізації силікатного розплаву, отриманого в процесі топлення природних гірських порід.

Найбільш широкого використання набуло так зване «базальтове» литво, отримане з магматичних порід основного складу – базальтів, долеритів та ін. Воно характеризується високою корозійною стійкістю, високим опором абразивному зносу та здатністю армуватися металом. Це дозволяє використовувати базальтове литво в хімічній, гірничорудній, металургійній, енергетичній та інших галузях. Воно застосовується для настилання підлоги промислових підприємств, облицювання транспортувальних лотків, футеровки ємностей, що підлягають дії агресивних середовищ, в санітарній техніці для спорудження водогонів та каналізації, виробництва мінеральних волокон та мінеральної вати, тощо (рис. 6.1).



Рис. 6.1. Різноманіття виробів з кам'яного литва

За цілою низкою фізико-хімічних параметрів базальтове литво може конкурувати зі сталлю і його використання дає значну економію металу. Сировиною для виробництва кам'яного литва, крім гірських порід, можуть слугувати шлаки та інші промислові відходи. Достатньо широко використовується литво на основі доменних шлаків. Менш вживані малозалізисте граніто-шлакове литво та світлокам'яне литво, отримане

топленням суміші кварцового піску, вапняку та доломіту. Спеціальна галузь промисловості, яка займається синтезом кам'яного литва зветься *петрургія*. Кам'яноливарне виробництво налагоджено в Германії, Франції, Італії, Великобританії, США, Росії, Польщі, Словаччині та інших країнах. На території України кам'яноливарні заводи є в Донецьку та Кривому Розі. Відомості про кам'яне литво та його петрографію містяться у роботах [2, 10, 12, 32, 34-35].

6.1. Петрургійна сировина

Найчастіше у якості петругійної сировини використовують гірські породи вулканічного походження – базальти та долерити. Типовий *базальт* являє собою темно-сіру до чорної дрібнозернисту або й афанітову породу. В загальній масі можуть бути присутніми вкрапленики темноколірних мінералів (піроксен, олівін) та плагіоклазу, що надають породі порфірової структури. Текстура базальтів змінюються від однорідної до пористої та мигдалекам'яної. Під мікроскопом незмінений базальт, як правило, має неповнокристалічну структуру – інтерсертальну, толеїтову, гіалопелітову та ін. Загальна маса звичайно складена основним плагіоклазом, моноклінним піроксеном та тією чи іншою кількістю вулканічного скла. В акцесорних та другорядних кількостях практично завжди присутні магнетит та/або ільменіт. Нерідкісним є й олівін. Середній хімічний склад базальтів представлений (ваг.%): SiO_2 (47-52), TiO_2 (1-3.4), Al_2O_3 (14-18), Fe_2O_3 (2-6), FeO (4-11), MgO (5-7), CaO (10-13), Na_2O (1.5-3.5), K_2O (0.1-1). *Долерити* є повнокристалічними незміненими аналогами базальтів, відрізняючись від останніх відсутністю у складі вулканічного скла та продуктів його девітрифікації. Постмагматичні перетворення базальтів та долеритів супроводжуються заміщенням первинних породоутворюючих мінералів та вулканічного скла новоутвореними слюдами та гідрослюдами, хлоритами, смектитами, амфіболами, карбонатами, цеолітами, скаполітами, епідотом, пренітом, кліноцоїзитом та ін. Змінені (палеотипні) аналоги базальтів та долеритів називають *діабазами*.

Для отримання найбільш вживаного базальтового литва, крім власне базальтів та долеритів, також використовують їх плутонічні та метаморфічні аналоги – габро-норити, горнблендити та амфіболіти. Для покращення ливарних та кристалізаційних властивостей литва у якості шихтувальних матеріалів використовують також хроміт, флюорит, перовскіт, вапняк, доломіт, кварцовий пісок, металургійний шлак.

Суттєве значення для оцінки придатності сировини для виробництва литва мають його петрографічні ознаки. Так, базальти та долерити, що використовуються у якості петругійної сировини, повинні мати інтерсертальну або офітову структуру, позбавлену крупних вкрапленикiв тугоплавких мінералів. Бажано, щоб порода містила як можна більше піроксену (>60%). Натомість, вміст плагіоклазу не повинен перевищувати 50%, а олівіну та магнетиту не більше 10%. Непридатні для використання базальти з високим вмістом скла, а також базальти з крупними фенокристами олівіну. Серед українських порід таким вимогам більш менш задовольняють базальти Берестовецького родовища в Рівненській області. Їх мінеральний склад

представлений: клінопіроксеном (40%), плагіоклазом (30%), магнетитом (10%), а також вторинними амфіболами, слюдами та хлоритом, що заміщують піроксен та скло (Рис. 6.2).



Рис. 6.2. Базальт Берестовецького родовища, зображення під поляризаційним мікроскопом: *Pl – плагіоклаз, Cpx – клінопіроксен.*

Крім петрографічних ознак, для оцінки якості петрургійної сировини широко застосовують дані про її хімічний склад. Для цього розроблена ціла низка петрохімічних коефіцієнтів та діаграм. Найпростішим серед них є описаний у монографії [Экспериментальная и техническая петрология] коефіцієнт кислотності, який розраховується безпосередньо за даними хімічного аналізу, взятими у вагових відсотках:

$$K=(SiO_2+Al_2O_3+TiO_2)/(CaO+MgO+FeO+Fe_2O_3+Na_2O+K_2O).$$

Найбільш придатними для кам’яного литва є породи з коефіцієнтом К в межах 1,5-1,8. При значеннях $K>1,8$ або $K<1,5$ виконують підшихтовку відповідно більш основними, або більш кислотними матеріалами.

Гінзберг А.С. для оцінки петрургійної сировини пропонує графічний метод. При цьому застосовується трикутна діаграма з вершинами $A=SiO_2+Al_2O_3+TiO_2$, $B=CaO+MgO+FeO+Fe_2O_3+MnO$, $C=Na_2O+K_2O$, де суми петрогенних оксидів розраховуються у молекулярних відсотках. Критерієм придатності сировини для виробництва кам’яного литва є розташування її фігуративних точок у визначеній емпірично області діаграми (рис. 6.3)

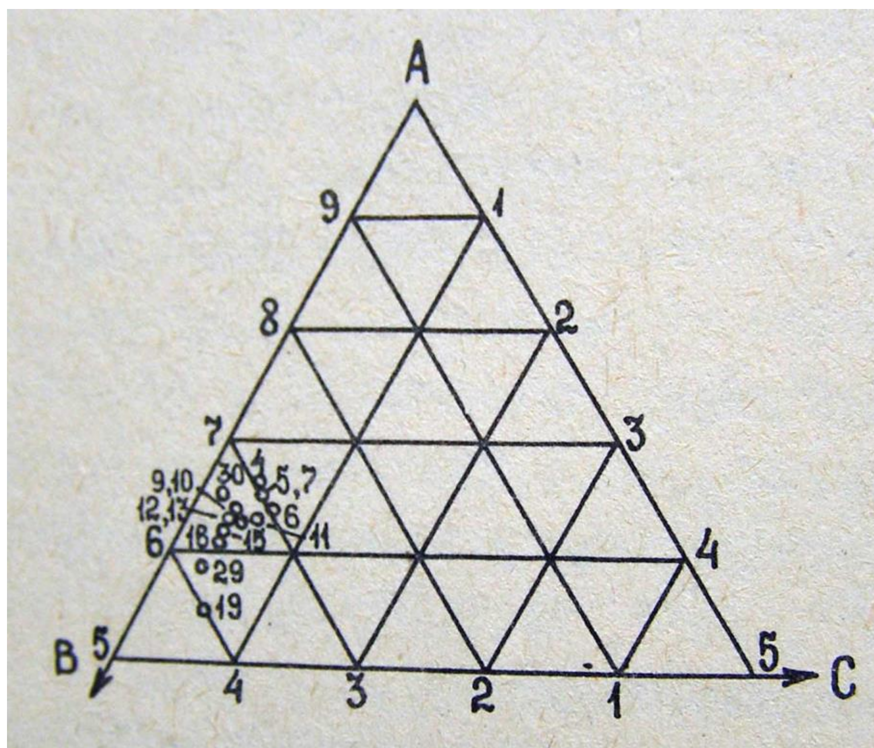


Рис. 6.3. Проекційна трикутна діаграма А.С.Гінзберга: A=SiO_2+Al_2O_3+TiO_2, B=CaO+MgO+FeO+Fe_2O_3+MnO, C=Na_2O+K_2O *з фігуративними точками петрургійної сировини, що є найбільш придатною для виробництва кам'яного лиття*.

На думку авторів [Техническая петрография], найбільш вдалим для оцінки якості петрургійної сировини є нормативно-молекулярний метод Нігли []. Цей метод дозволяє відтворити склад сировини, а також і самого лиття, у мінералогічних компонентах та спрогнозувати можливі варіанти мінералоутворення. При цьому, у оригінальний перерахунок вихідних молекул Нігли вносяться невеликі корективи: замість розрахунку Fs(Fe_2SiO_5) та Ru(TiO_2), усе окисне залізо рахується як Hm (Fe_2O_3), а діоксид титану як $CaTiAlO_4$. Далі отримані вихідні молекули об'єднуються у три групи: Q=SiO_2, L=$KAlSiO_4$+ $NaAlSiO_4$+$CaAl_2O_4$ та M=$CaTiAl_2O_4$+Ca_2SiO_4+Mg_2SiO_4+Fe_2SiO_4+Fe_2O_3. Кінцевий результат для кожного хімічного аналізу виноситься на трикутну діаграму (рис. 6.4). Фігуративні точки складу більшості видів петрургійної сировини та кам'яного лиття розташовуються всередині малого трикутника P(піроксени)-F(польові шпати)-Ts(силікати Чермака), або поблизу від нього. Майже мономінеральне піроксенове лиття отримується з сировини, фігуративні точки якої розташовані поблизу лінії PTs. У випадку ж розташування точки нижче або вище цієї лінії можна розрахувати кількість кислих (SiO_2), або основних (CaO, MgO) добавок, необхідну для коректування складу шихти.

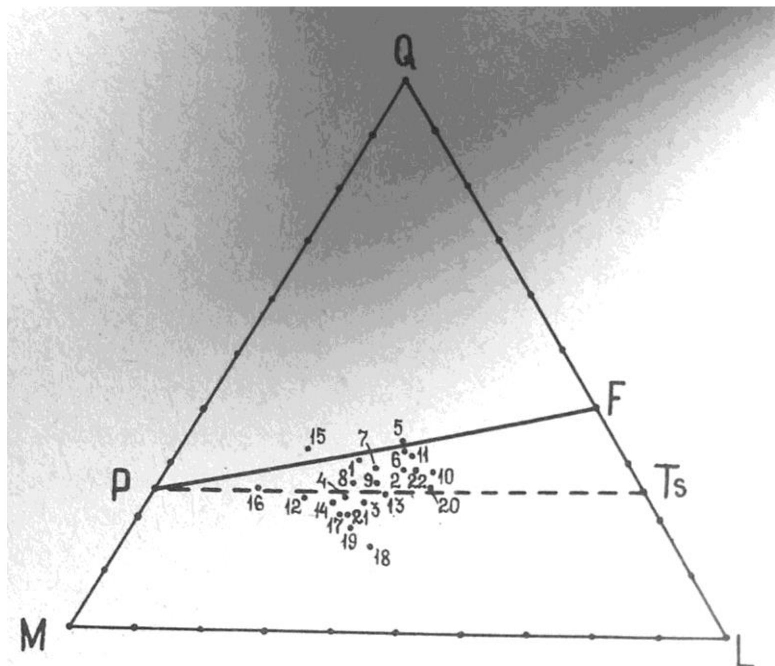


Рис. 6.4. Трикутна діаграма П.Нігглі LMQ з винесеними на неї фігуративними точками петрургійної сировини та кам'яного литва.

6.2. Технологія кам'яноливарного виробництва

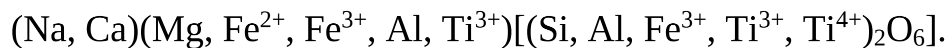
Технологічний процес виробництва кам'яного литва включає: підготовку та топлення шихти, гомогенізацію отриманого розплаву, заповнення ливарних форм, кристалізацію та заключну термічну обробку відливок. Для топлення базальтового литва використовується регенеративна ванна піч, в якій паливом слугує газ, або ж застосовують електричну плавильну піч. Температура топлення сягає 1400-1500^{o}С, тому стінки печі викладені магнезитовим вогнетривом, пічне склепіння – динасом. Розплав з печі стікає у зливний канал, де перемішується металевою мішалкою при температурі 1250-1300^{o}С. Зі зливного каналу розплав подається до обертаючого накопичувача – сталевого барабану, викладеного магнезитом, де розплавлена маса набуває більшої однорідності. Далі, розплав зливають у ливарні форми, виготовлені з жароміцної сталі, або з формувальної суміші (80% піску та 20% глини). Форми з відливками спочатку витримують у печі-кристалізаторі при температурі 900-920^{o}С, а потім – в тунельній випалювальній печі при температурі 800-20^{o}С.

6.3. Петрографічні особливості базальтового литва

Мінеральний склад та структурно-текстурні особливості кам'яного литва досліджують під поляризаційним мікроскопом у прохідному та відбитому світлі, застосовуючи для цього прозорі шліфи, аншліфи та прозоро-поліровані шліфи. Інколи вживають хімічне травлення полірованої поверхні аншліфів 1-

2% плавиковою кислотою на протязі 10-30 секунд, в результаті чого краще виявляються різні мінеральні фази, їх морфологія та внутрішня будова.

Мінеральний склад базальтового кам’яного литва залежить від особливостей складу петрургійної сировини та режиму охолодження відливки. Навіть з одного й того ж базальтового розплаву при рівноважній кристалізації отримується литво піроксен-плагіоклазового складу, при нерівноважній – магнетит-піроксенове або майже мономінеральне піроксенове литво. Останнє є найбільш якісним, оскільки має найвищі показники механічної міцності, термічної та хімічної стійкості. Оптимальним є такий склад базальтового литва: моноклінний піроксен – 85-90%, скло – до 15%, магнетит – до 15%. В другорядних та акцесорних кількостях зустрічаються олівін, основний плагіоклаз та хроміт. Моноклінний піроксен, який складає мінеральну основу базальтового литва, має достатньо складний хімічний склад, наближений до авгіту:



$$(Na, Ca)(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, Ti^{3+})[(Si, Al, Fe^{3+}, Ti^{3+}, Ti^{4+})_2O_6].$$

Зменшення залізистості піроксену та збільшення вмісту міналу $CaAl_2SiO_6$ підвищує термостійкість литва. Звичайними формами виокремлення піроксену є сфероліти, а також пір’ясті та тонковолокнисті агрегати. Сфероліти можуть мати як заокруглену, так і полігональну форму. В їх центральній зародковій частині можна побачити включення хроміту або магнетиту, навколо яких кристалізується радіально-променевий агрегат піроксену. Сусідні сфероліти розмежовуються тонкими плівками скла та магнетиту. Оптимальним є мінімальний розмір сферолітів, приблизно – 60-90 мкм. Склофаза, яка звичайно у тій чи іншій кількості присутня у складі базальтового литва, також суттєво впливає на його якісні характеристики. Для максимальної кислотостійкості її кількість не повинна перевищувати 15%. Зменшення кількості склофази збільшує термостійкість та механічну міцність литва, при цьому зменшуючи його стираність. В той же час невелика кількість склофази є необхідною – виріб повинен мати неповнокристалічну мікроструктуру. Магнетит кристалізується у вигляді тонких пилуватих часток, дрібних кубічних кристалів та дендритних форм, що місцями надають литву сітчастої будови. Значний вміст магнетиту може суттєво погіршувати термостійкість литва. Олівін є небажаною фазою у базальтовому литві, оскільки зменшує його кислотостійкість. Звичайно він кристалізується з залізистих розплавів з підвищеним вмістом Mg, особливо у зонах відливок, що застигають повільно. Плагіоклази можуть виокремлюватись при повільному охолодженні. Їх склад змінюється від андезину до лабрадору. Найчастіше вони виокремлюються у вигляді призматичних кристалів та сферолітів.

Суттєво впливають на властивості кам’яного литва його будова (рис. 6.5). Так, наприклад, дрібнозернисте литво є механічно та хімічно більш стійким, порівняно з більш крупнозернистим. Збільшення розмірів кристалів та їх агрегатів призводить до зростання абразивного зношення литва. Негативно впливають на міцність виробів порфірова, флюїдальна, смугаста та пориста

будова. Небажаною є також зональність кам'янолитих виробів. Загалом, первісні відливки базальтових плит звичайно мають зональну будову, з зовнішньою, перехідною та внутрішньою зонами, що характеризуються, відповідно, склуватою, неповнокристалічною та повнокристалічними структурами. Після остаточного випалу відливки набувають повнокристалічної сферолітової будови по всьому об'єму, але можуть виявляти зони, що різняться розміром сферолітів. Так само базальтові труби після виходу з кокіля мають зональну будову. Їх зовнішня зона є майже склуватою з поодинокими сферолітами піроксену, що містять реліктові включення хроміту, та дендритами магнетиту. Проміжна зона має неповнокристалічну сферолітову структуру зі значним вмістом скла. Структура внутрішньої зони неповнокристалічна з малим вмістом скла, або й повнокристалічна. Після остаточного випалу кам'янолитих труб кількість зон зменшується до двох, причому обидві мають повнокристалічну структуру – зовнішня більш дрібнозернисту, внутрішня більш крупнозернисту. Однорідну дрібнозернисту структуру можна отримати при повторному плавленні бракованих базальтових труб, причому такі вироби відрізняються підвищеною механічною міцністю.

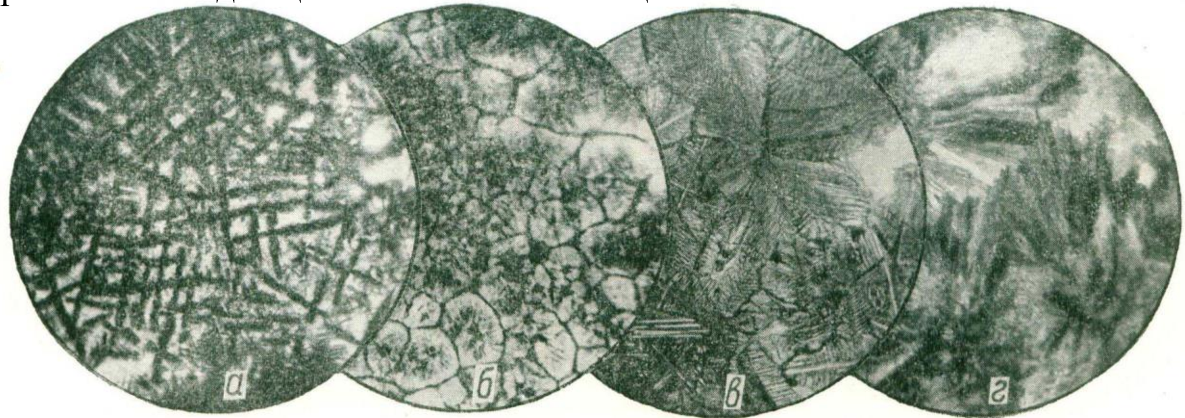


Рис. 6.5. Мікроструктурні особливості базальтового литва: *а – литво магнетит-піроксенового складу, якому чисельні мікрокристалічні агрегати магнетиту надають сітчастої будови; б – литво суттєво-піроксенового складу з дрібними сферолітами піроксену, що місцями мають полігональну форму; в – суттєво-піроксенове литво з великими сферолітами піроксену; г – суттєво-піроксенове литво з великими пір'ястими виокремленнями піроксену. Зображення під поляризаційним мікроскопом при включеному аналізаторі.*

Питання для самоконтролю

1. Що являє собою кам'яне литво і для чого його використовують?
2. Які гірські породи застосовують у якості петрургійної сировини?
3. Які петрографічні ознаки застосовують для визначення придатності базальтової сировини для виробництва кам'яного литва?
4. Який мінеральний склад є бажаним для базальтового литва?
5. Виберіть на рис. 6.5 мікрофотографію з петрографічними характеристиками, що є оптимальними для якісного кам'яного литва.

РОЗДІЛ 7
ТЕХНІЧНІ ПРОДУКТИ СКЛЯНОГО ВИРОБНИЦТВА

Штучне скло являє собою аморфний технічний камінь, вироблений шляхом переохолодження силікатних, фосфатних, боратних та інших розплавів, отриманих в процесі топлення штучних сумішей відповідних сировинних матеріалів. Дрібно-шаруватий

Виробляти скло розпочали ще у давньому Єгипті та Месопотамії за 4-5 тисячоріччя до н. е. Але широкого вжитку вироби зі скла набули лише на початку ХХ ст., коли з нього почали масово виготовляти посуд, шибки, оптичні прилади, ювелірні вироби. Нині скло є одним з найбільш важливих штучних матеріалів з безліччю галузей використання. Найбільш масове виробництво та застосування має штучне скло силікатного складу, з якого виготовляють будівельні матеріали, посуд, ювелірні вироби, оптичні та електротехнічні прилади, тощо. Масове скляне виробництво налагоджено у багатьох країнах світу. На території України підприємства по виробництву скла є у Києві, Харкові, Львові, Запорожжі, Дніпрі, Житомирі, Рівно, Херсоні та інших містах. Технологію та петрографію скла розглянуто у роботах [2-4, 10, 17].

7.1. Сировина для скляної промисловості

Сировинними матеріалами для найбільш вживаного штучного скла силікатного складу звичайно слугують кварцовий пісок, кальцинована сода та крейда. Головним склоутворюючим компонентом силікатного скла є кремнезем SiO_2, який вводиться у шихту у вигляді кварцового піску. Вміст останнього у шихті звичайно перевищує 70%. Придатність кварцових пісків того чи іншого родовища для скляної промисловості визначається їх хімічним, мінеральним та гранулометричним складом. Так, мінімальний вміст SiO_2 у кварцовому піску обмежується значенням 95,0% для низьких марок скла і 99,8% для високих. Натомість, максимальний вміст шкідливих домішок регламентується такими цифрами: Fe_2O_3 – 0,01-0,25%, TiO_2 – 0,05-0,1%, Al_2O_3 – 0,1-4,0%. Шкідливими також є оксиди ванадію та хрому. Вони, як і оксиди заліза, забарвлюють скло у небажаний колір. Вміст мінералів важкої фракції у кварцових пісках, що застосовуються для виготовлення скла високих марок, не повинен перевищувати 0,05%. Лімітується також гранулометричний склад піщаної фракції, її сортування, а також вміст пилуватих та глинястих часток. Оптимальна розмірність кварцових піщинок 0,1-0,3 мм, максимальна 0,6 мм. Більші зерна кварцу можуть залишитись нерозплавленими у скляній масі або призвести до утворення кремнеземистих свилів, при розсклуванні яких виокремлюються небажані кристалічні фази – кристобаліт та тридиміт. У більшості випадків сировину для скляної промисловості отримують шляхом збагачення природних кварцових пісків. Для цієї мети звичайно застосовують

флотовідтирка, відтирка з промивкою, інколи – ці методи разом з електромагнітною сепарацією.

Вапно CaO, яке надає склу хімічної стійкості, звичайно вводиться до складу шихти у вигляді крейди або вапняку, мінеральною основою яких є кальцит $CaCO_3$. В деяких випадках вапняк заміняють доломітом $CaMg[CO_3]_2$, в результаті чого отримується скло з дещо підвищеним вмістом MgO.

Відносної легкоплавкості силікатному склу надають оксиди лугів – Na_2O та K_2O. Зокрема, для введення у шихту Na_2O звичайно використовують кальциновану соду Na_2CO_3, яка під дією високої температури скловарної печі розкладається на оксид натрію та вуглекислий газ. Застосування замість соди сульфату натрію Na_2SO_4 може призвести до появи небажаних наслідків. При недостатній кількості введеного у шихту відновника (вугілля або кокс), сульфат натрію може частково залишатись нерозкладеним та, спливаючи, накопичуватись у поверхневій частині скломаси. Тому сода повинна замінятися у шихті сульфатом натрію лише частково. Оксид калію K_2O надає склу більшої в’язкості, збільшуючи його твердість, тугоплавкість та блиск, порівняно зі звичайним натрово-кальцієвим силікатним склом. До складу шихти він вводиться у вигляді поташу K_2CO_3. Для отримання найбільш розповсюджених сортів оптичного та тугоплавкого скла до шихти, крім поташу, можуть також додавати свинцевий сурик Pb_3O_4, борний ангідрит B_2O_3, кальциновану буру $Na_2B_4O_7$, ашарит $MgH[BO_3]$, гідроборацит $CaMg[B_6O_{11}]*6H_2O$, вітерит $BaCO_3$ та деякі інші компоненти.

У якості барвників для отримання кольорового скла використовують сполуки Co, Mn, Cu, Ni, Se, Ag, Au та ін. У виробництві глушеного та молочно-білого скла застосовують фосфорнокислі солі амонію та кальцію, кріоліт, флюорит, кременефтористий натрій, оксид олова, тальк та ін. Мікроскопічні частки перелічених речовин, розміром 0,00001-0,01 мм, викликають необхідний у такому склі ефект розсіювання світла. Для обезбарвлення скла з жовтуватим або зеленуватим відтінком, обумовленим природними домішками оксидів заліза, у шихту вводять оксиди Mn, Ni та Se.

7.2. Технологія скляного виробництва

Усі сировинні матеріали здрібнюються та ретельно перемішуються до утворення однорідної сипкої маси – *шихти*, що подається у скловарну піч. Технологічний процес скловаріння включає п’ять стадій: силікатоутворення, склоутворення, дегазація, гомогенізація та охолодження.

Силікатоутворення відбувається при розжарені шихти до температури 800-900°С. Крейда, вапняк, сода, поташ, сульфат натрію, при цьому, розкладаються, переважна більшість летких компонентів – CO_2, SO_3, H_2O та ін., випаровуються. Між рештою хімічних компонентів шихти SiO_2 – Na_2O (K_2O) – CaO відбувається хімічна взаємодія у твердому стані з утворенням силікатних сполук. Наприкінці стадії силікатоутворення усі твердо-фазні реакції повинні завершитися.

Склоутворення відбувається при температурі 1150-1200°С. При цьому, шихта повністю плавиться, отримана рідка скломаса стає прозорою, але лишається неоднорідною з великою кількістю пухирів та *свилів* (ділянок скломаси відмінних за складом).

Дегазація досягається підігрівом скломаси до 1400-1500°С, в результаті чого вона позбавляється від більшості газових включень. Процеси дегазації стимулюються введенням добавок сульфатів та хлоридів натрію або амонію.

Гомогенізація відбувається при дещо нижчій температурі, порівняно з попередньою стадією дегазації. Скломаса стає ще більш однорідною, звільняючись від свилів.

Охолодження – температура швидко зменшується до 200-300°С, що супроводжується набуттям скломасою необхідної робочої в'язкості. Досі розплавлена скломаса лишається пластичною і легко обробляється витяжкою, дуттям та пресуванням. Після твердіння, скляні вироби підлягають остаточному випалу – підігріву до певної температури без розплавлення та наступному повільному охолодженню, що дозволяє зняти внутрішні напруження.

7.3. Петрографія технічних продуктів скляного виробництва

Правильно виготовлене скло та вироби з нього на 100% складаються з ізотропної склофази, що характеризується аморфною склуватою структурою та однорідною текстурою. У високих марках скла, призначених для оптичної промисловості та приладобудування, неприпустимою є присутність будь яких включень, оскільки вони не лише погіршують оптичні властивості, а й призводять до зниження міцності та термостійкості, наслідком чого може бути руйнування скляного виробу. Рядові марки скла можуть мати цілу низку технологічних вад: внутрішні напруження, газові та тверді включення.

При недостатньому остаточному випалі у склі можуть виникнути *внутрішні напруження (деформації)*, які діагностуються за аномальною оптичною анізотропією під поляризаційним мікроскопом (рис. 7.1). Їх інтенсивність можна оцінити за формулою:

$$\sigma = (No-Ne)/d*K,$$

де: σ – нормальне механічне напруження, (No-Ne) – двозаломлення, d – товщина пластинки скла, К – оптичний коефіцієнт напруження, який У більшості видів силікатного скла дорівнює 2,5-2,6.



Рис. 7.1. "Голландська сльоза" – внутрішнє напруження, яке виникає при швидкому охолоджені крапель скла у воді

При недостатньо високій температурі під час дегазації, недостатній витримці скломаси після плавки або поганому її перемішуванні, у склі можуть залишитись *газові включення*. Вони не лише погіршують зовнішній вигляд скляних виробів, а й негативно впливають на їх оптичні характеристики (прозорість). Звичайно, газові включення складені продуктами розкладення шихти або ж повітрям, захопленим у скломасу. Морфологічно це пухирці сферичної, еліпсоїдальної або неправильної форми (рис. 7.2). Їх розміри коливаються від 0,1-0,2 мм до кількох міліметрів, або, навіть, перших сантиметрів. Вони можуть розташовуватися як у товщі скла, так і біля поверхні.



Рис. 7.2. Газові включення у штучному склі

Поява *скловидних включень* у штучному склі може обумовлюватися різними причинами: неправильним складом шихти; застосуванням у якості шихтного матеріалу скляних уламків, що за складом відрізняються від загальної скломаси; стіканням у скломасу крапель розплавленого пічного склепіння (динасу); поганим перемішуванням скломаси. Присутність скловидних включень погіршує міцність та термостійкість скляних виробів. Звичайно, такі включення складені силікатним склом, дещо відмінним за складом від загальної маси скляного виробу. *С*клуваті включення краплевидної або неправильної форми прийнято називати *шлірами*. Видовжені ділянки скла у формі волокон або пасма з смугастою будовою іменують *свиль* (рис. 7.3).

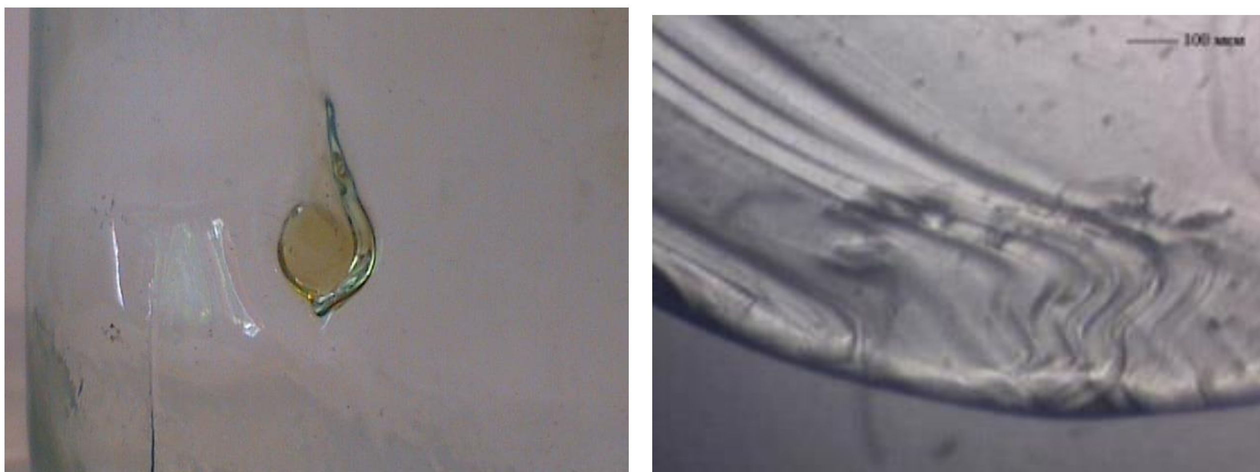


Рис. 7.3. Склуватий шлір** (а) **та свиль** (б) **у штучному склі

Найбільш небезпечними є *кристалічні включення* у склі, які у скляному виробництві прийнято іменувати «каменями». Вони не лише погіршують зовнішній вигляд та оптичну однорідність, а й знижують механічну міцність, термостійкість, а також утруднюють процеси остаточного випалу та подальшої обробки виробу. Разом з тим, саме кристалічні включення є найбільш придатними для вивчення мінералого-петрографічними методами. За походженням кристалічні включення у склі поділяють на чотири типи: шихтні камені, склепінні камені, камені склоприпасу та камені розсклування.

Шихні камені являють собою зерна сировинних матеріалів, які не прореагували в процесі силікатоутворення та не розчинилися у скломасі. Головними причинами виникнення шихтних каменів є використання грубозернистого кварцового піску, неоднорідність шихти, нестача лугів у шихті, порушення температурного режиму. Найчастіше серед шихтних каменів зустрічаються зерна кварцу. Останні мають уламкову форму, частково оплавлену, з зовнішньою оболонкою перетвореною на кристобаліт та тридиміт (рис. 7.4). Звичайно, зерна шихтного кварцу вкриті сіткою тонких тріщин, по яким також розвиваються новоутворені кристобаліт та тридиміт. Крім кварцу, серед шихтних каменів також зустрічаються мінерали «важкої» фракції

кварцових пісків: дістен, силіманіт, корунд, циркон, апатит. При використанні у якості замінників соди сульфату натрію (тенардиту) або нефеліну, рештки цих мінералів також можуть утворювати шихтні камені.



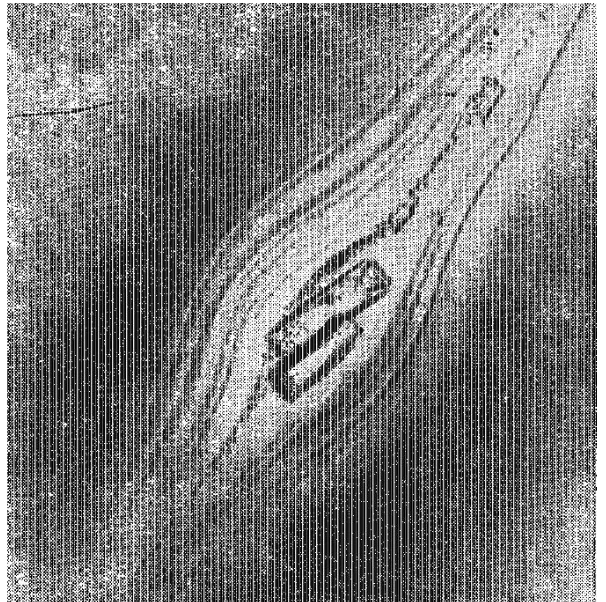


Рис. 7.4. Шихтні камені у склі: *а – шихтний кварц оточений реакційною облямівкою кристобаліту; б – шихтний апатит всередині склуватої свилі.*



Рис. 7.5. Мікроструктура динасового вогнетриву, що складає склепіння скловарної печі та може попадати у скломасу як склепінний камінь.

Склепінні камені утворюються при руйнуванні пічного склепіння та попаданні його оплавлених уламків у скломасу. Причинами їх виникнення є низька якість динасового вогнетриву, що складає склепіння скловарної печі, або ж занадто висока температура скловаріння. Як правило, склепінні камені представлені уламками динасу. Їх морфологія та внутрішня будова виявляє мікроструктурні особливості динасових вогнетривів, що складаються достатньо великими добре утвореними кристалами кристобаліту та тридиміту (рис. 7.5). У випадку сильного розпилення шихти може відбуватися небажана взаємодія лугів з динасовим склепінням. При цьому утворюються відносно легкоплавкі силікати, які формують натічні новоутворення на пічному склепінні та у вигляді крапель попадають у скломасу. Надалі такі краплі виявляються серед оточуючої скломаси у вигляді кремнеземистої свилі. Остання може розкристалізовуватися з утворенням кристобаліту, більш рідкісно – тридиміту.

Камені склоприпасу – уламки вогнетриву з пічних стін, які можуть бути представлені шамотом, мулітом, корундом, силіманітом, баделеїтом, шпінеллю, кордієритом. Причинами виникнення каменів склоприпасу є низька якість вогнетриву (висока пористість, недостатній випал), нещільна кладка вогнетриву, занадто висока температура варки скла або надмірна лужність скломаси. Морфологія каменів склоприпасу залежить від мікроструктурних особливостей вогнетриву, звичайними є реакційні співвідношення між каменями цього типу та оточуючою скломасою. Найбільш звичайними серед каменів склоприпасу є уламки шамотового вогнетриву – *шамотні камені* (рис. 7.6). При нетривалому перебуванні у розплаві шамотні камені мають вигляд уламків, складених коричневою пористою напівпрозорою масою, в якій розрізняються неправильні зерна випаленого глинястого матеріалу та тоненькі голочки муліту. В процесі тривалого перебування у розплаві шамотний камінь майже повністю перетворюється у агрегат голчастих кристалів муліту.



Рис. 7.6. На місці шамотного каменя у склі спостерігається кристалізація великих голочок муліту.

Камені розсклування – продукти небажаної розкристалізації скла. Причинами їх виникнення можуть бути порушення температурного режиму при охолодженні скломаси або «неправильний» склад шихти. Морфологічно камені розсклування звичайно представлені скелетними кристалами, променистими та пір’ястими агрегатами, сферолітами (рис. 7.7). Часто вони локалізуються вздовж меж свилі у вигляді окремих кристалів або скупчень. Їх склад визначається складом материнської скломаси. Найчастіше серед каменів розклування діагностують кристобаліт, тридиміт, воластоніт, псевдоволастоніт, діопсид та девітрит.

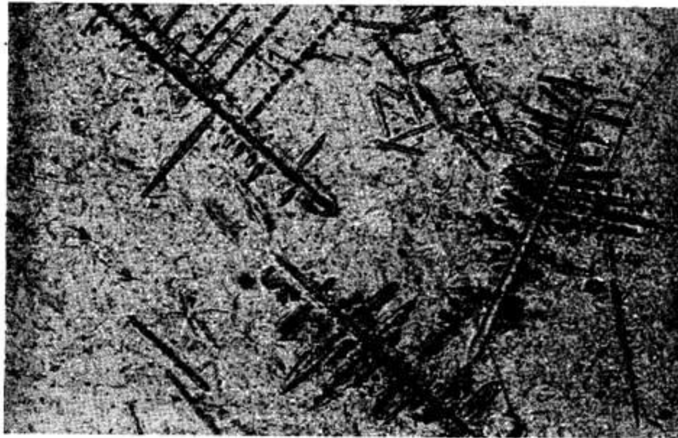




Рис. 7.7. Камені розсклування у склі: *а – скелетні кристали кристобаліту; б – променисті агрегати девітриту.*

Питання для самоконтролю

1. Чим складена шихта для виробництва скла?
2. Яка причина захоплення газових включень у скломасу?
3. Що являють собою скляні шліри та свиль?
4. Якими мінералами звичайно представлені шихтні камені у склі?
5. Чим відрізняються кристобаліт та тридиміт зі склепінних каменів від цих же мінералів у каменях розсклування?

РОЗДІЛ 8
МЕТАЛУРГІЙНІ ШЛАКИ

Металургійний шлак – технічний камінь, який утворюється при застиганні силікатних розплавів, що є побічними продуктами виробництва металів та металічних сплавів.

У якості сировини для виробництва металів можуть використовувати природні руди, збагачені концентрати та різноманітні проміжні продукти металургійного виробництва. Як правило, метал знаходиться у сировині у вигляді хімічних сполук: оксидів, гідроксидів, сульфідів, карбонатів, галоїдів та ін. Крім того, у складі руд та збагачених концентратів завжди присутні й «нерудні» мінерали. Тому, для виплавки чистого металу або сплаву, до рудної сировини додають флюси – вапняк, доломіт, флюорит, кварцовий пісок та ін. Флюс не лише зв'язує «небажані» хімічні компоненти, а й зменшує температуру плавлення. Саме за рахунок спікання флюсу з компонентами сировини, що є нерозчинними у рідкому металі, формується *шлаковий розплав*. Як правило, до шлакового розплаву також потрапляють мінеральні домішки з палива та частки вогнетривких матеріалів, з яких побудовані металургійні печі. Звичайно, шлаковий розплав є легшим за рідкий метал, тому він накопичується вище останнього, що дозволяє порівняно легко звільнятись від нього. Але у подальшому застиглі шлаки у значних кількостях накопичуються у відвалах металургійних підприємств, займаючи значні території та забруднюючи оточуюче середовище (рис. 8.1). Для запобігання цьому та з'ясування можливостей утилізації відходів металургійних підприємств, необхідне всебічне вивчення шлаків.



Рис. 8.1. Злиття шлакового розплаву у шлаковідвал.

В залежності від головного металургійного процесу розрізняють шлаки чорної металургії (доменні, мартенівські, конвертерні, електросталеплавільні та ін.), а також шлаки кольорової металургії. Найбільші об'єми виробництва безперечно мають шлаки чорної металургії. Так, вихід шлаку при виплавці чорних металів складає 0,2-1,0 тонни на тонну металу. Зважаючи на те, що світове виробництво чавуна та сталі перевищу 2,5 млрд. тон на рік, неважко уявити сучасні об'єми шлакоутворення. Петрографію металургійних шлаків розглянуто у роботах [2, 4, 10, 18, 20, 33].

8.1. Доменні шлаки

Доменний шлак – побічний продукт від виробництва чавуну. Виплавка чавуну відбувається в доменних печах – домнах. Домна являє собою металургійну піч шахтного типу, що викладається з вогнетривкої цегли (шамотної, високо-глиноземистої або вуглецевої) та армується зовнішнім сталевим кожухом. Знизу у домну нагнітають гаряче повітря, зверху – завантажується *шихта*, що складається з залізорудної сировини, палива та флюсу. У якості залізорудної сировини у сучасному доменному виробництві використовують залізорудні *агломерати* та *окатиші*. За паливо найчастіше править *кокс* – продукт переробки спеціальних сортів кам'яного вугілля. Як *флюс* звичайно застосовують вапняк. Металургійні процеси, що відбуваються у домні, спрощено показані на рис. 8.2.

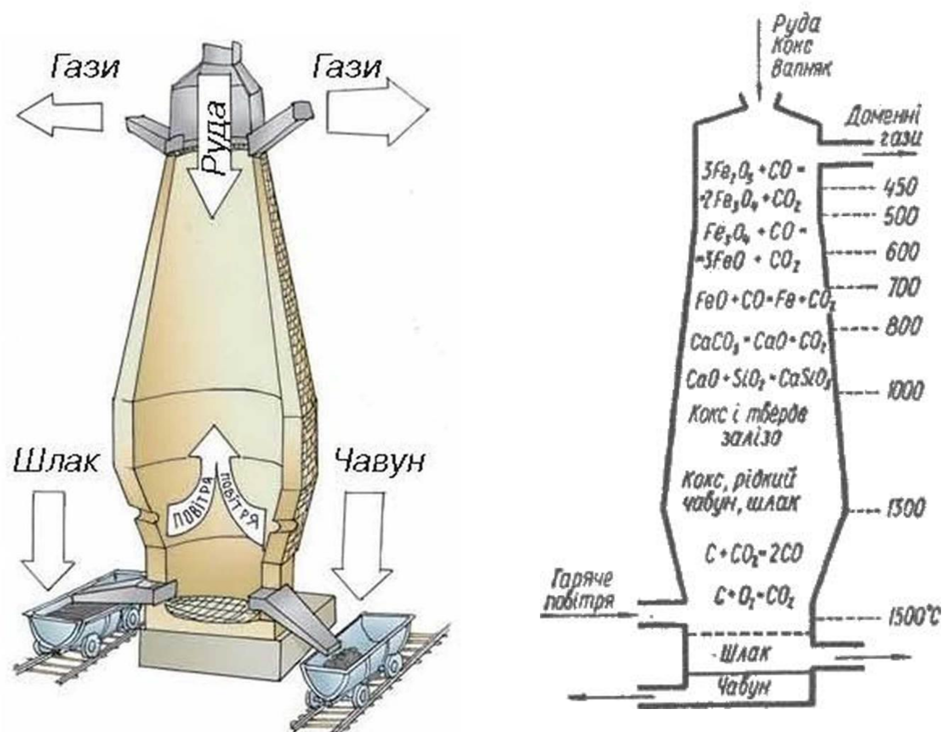


Рис. 8.2. Доменна піч та металургійні процеси, які в ній відбуваються.

Цільовим продуктом доменного процесу є чавун – залізовуглецевий сплав, який складається з Fe (>90%), C (2,14-6,67%) та домішок Si, Mn, P, S. Побічні продукти – доменний газ та шлак. Доменний шлак утворюється за рахунок реакційної взаємодії основних компонентів флюсу (переважно – CaO) з кислотними компонентами (SiO_2 та Al_2O_3), що входять до складу присутніх у залізорудній сировині кварцу, Fe-Mg силікатів та алюмосилікатів (слюд, хлоритів, амфіболів, піроксенів, гранатів, тощо), а також до складу золи від згорання коксу.

За даними *World Steel Association*, світове виробництво чавуну у 2010-2015 роках складало 1,03-1,18 млрд тон на рік. В Україні в зазначений період часу вироблялося від 22 до 29 млн тон чавуна за рік. Зважаючи на те, що середній вихід шлаку складає 0,6-0,7 тон на кожну тону чавуна, простий розрахунок демонструє, що лише в нашій країні щорічно отримується не менше ніж 13-15 млн тон доменних шлаків. У перекладі на об'єм щорічний вихід доменних шлаків в Україні повинен перевищувати 9 млн м^3. На території України доменне виробництво розміщене в Кривому Розі, Каменському, Запорожжі, Донецьку, Маріуполі, Єнакієво, Алчевську.

Доменні шлаки використовуються у якості місцевих матеріалів для шляхового будівництва, заповнювачів бетонів, виробництва шлакового лиття (блоків, панелей, бруківки). З доменних шлаків також отримують шлакову пемзу та шлакову вату. Деякі відміни придатні для отримання глиноземистого цементу.

Макроскопічно доменний шлак являє собою світло-сіре, жовтувате до коричнюватого каміння з афанітовою структурою (рис. 8.3), що місцями може переходити у дрібнокристалічну або, навпаки, у склувату.



Рис. 8.3. Зовнішній вигляд шматків доменного шлаку

Світлі афанітові різновиди доменних шлаків, завдяки своїм пористим та флюїдальними текстурам, нагадують природні кислі вулканічні породи –

дацити та ріоліти. Зовнішньо схожі з природними обсидіанами склуваті різновиди шлаків, як правило, мають більш темне забарвлення та просвічують у тонких зламах. Під час лиття шлакового розплаву він звичайно набуває характерних натічних форм. Подальше застигання, дроблення та грануляція надають шматкам шлаку гострокутної уламкової форми (рис. 8.4).

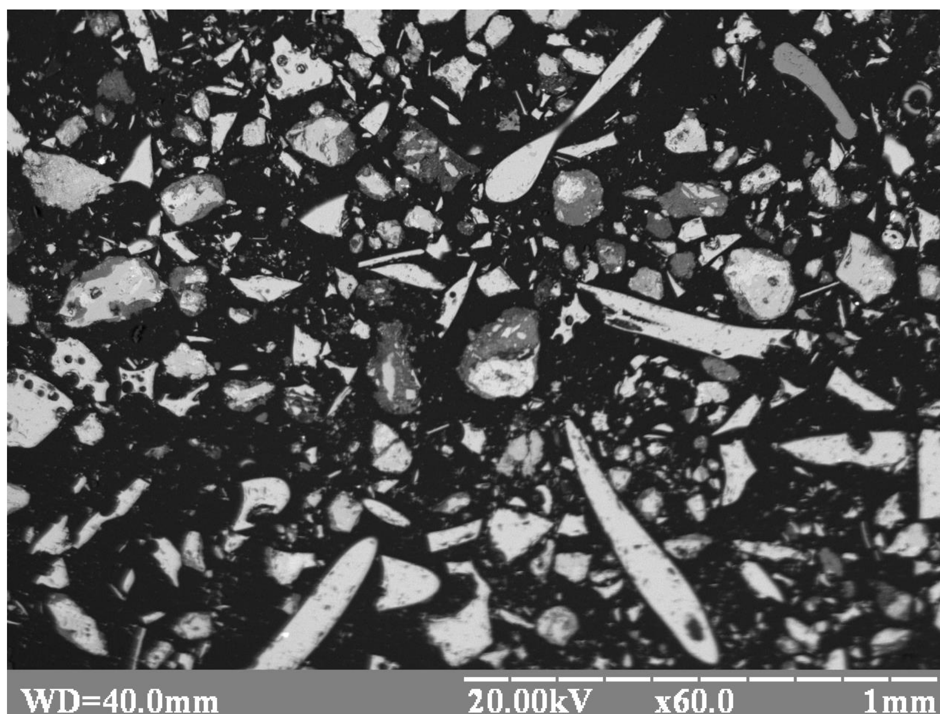


Рис. 8.4. Мікроскопічні частки гранульованого доменного шлаку характеризуються натічною краплевидною або уламковою кутастою формами. *Зображення під растровим електронним мікроскопом у відбитих електронах.*

Під поляризаційним мікроскопом у шліфах структура доменних шлаків може змінюватись від неповнокристалічної до повнокристалічної та склуватої. Мікроструктурні особливості та фазовий склад шлаку залежать від швидкості охолодження та хімічного складу шлакового розплаву. Хімізм доменних шлаків характеризується таблицею 8.1. На відміну від зовнішньо схожих з ними кислих та середніх вулканічних порід, доменні шлаки містять помітно менше SiO_2, Na_2O та K_2O, але набагато більше CaO. Загалом же, хімічний та фазовий склад доменних шлаків спрощено описується трикомпонентною фазовою діаграмою $CaO–SiO_2–Al_2O_3$. При підвищенні частки MgO у складі флюсу чи залізорудної сировини, потрібно залучати чотирьохкомпонентну систему $CaO–MgO–SiO_2–Al_2O_3$ або ж окремі її перетини. Традиційно серед доменних шлаків прийнято розрізняти основні та кислі різновиди.

Таблиця 8.1. Хімічний склад доменних шлаків

№ п/п	Металургійний завод	Вміст компонентів, % ваг.					
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	S
1	Криворізький	37,7	7,3	46,7	5,7	0,69	2,15
2	Дніпровський	38,1	6,3	47,9	5,2	0,45	1,76
3	Дніпропетровський	38,5	5,1	49,2	3,9	1,7	1,87
4	Запорозький	39,0	6,9	48,6	3,8	0,85	1,93
5	Макіївський	36,5	9,0	48,6	2,6	0,89	2,16
6	Азовсталь	36,9	10,5	45,9	2,9	2,07	1,59
7	Маріупольський	39,2	6,4	45,0	5,5	1,54	2,09

Основні доменні шлаки характеризуються переважанням основних оксидів ($CaO+MgO$) над кислотними ($SiO_2+Al_2O_3$). При швидкому охолодженні шлакового розплаву вони набувають неповнокристалічної структури – порфірової або мікролітової (рис. 8.5). При цьому вміст склофази, як правило, незначний. Склуваті структури для основних доменних шлаків взагалі не характерні. Навіть в гранульованих шлаках основного складу, які отримуються шляхом дуже швидкого охолодження шлакового розплаву у воді, вміст скла не перевищує 90%. Натомість, при повільному охолоджені шлакового розплаву може формуватися повнокристалічна структура.



Рис. 8.5. Порфірові вкрапленики та мікроліти мелiліту в основних доменних шлаках. Зображення під поляризаційним мікроскопом.

Найбільш звичайним мінералом основних доменних шлаків є *меліліт*. Його хімізм може демонструвати значні варіації вмісту геленітового – $Ca_2Al[(Si,Al)_2O_7]$ та окерманітового – $Ca_2Mg[Si_2O_7]$ міналів, а також звичайну присутність домішок Fe_2O_3, FeO та MnO. Меліліт може кристалізуватися як у формі порфірових вкраплень, так і у вигляді мікролітів. Його ідіоморфні кристали тетрагональної сингонії мають товсто-таблитчасту або коротко-стовбчасту форми, що у шліфах дають прямокутні або квадратні перетини. При порівняно швидкому охолодженні меліліт може утворювати скелетні форми. Звичайними є аномальне індигово-синє інтерференційне забарвлення у схрещених ніколях, а також зональна будова. Остання підкреслюється неоднорідним розподілом мікровключень, представлених склом та кристалічними фазами – двох-кальцієвим силікатом, ольдгамітом CaS та ін.

Другим за розповсюдженістю мінералом в основних доменних шлаках є *двох-кальцієвий силікат*, який може бути представлений двома поліморфними модифікаціями: *ларнітом* – β-$Ca_2[SiO_4]$ моноклінної сингонії та *шенонітом* – γ-$Ca_2[SiO_4]$ ромбічної сингонії. При швидкому охолодженні звичайно кристалізується ларніт. Його заокруглені зерна розрізняються на тлі меліліту завдяки вищому рельєфу та інтерференційному забарвленню в жовтих тонах. Інколи вони виявляють характерне для ларніту полісинтетичне двійникування. При повільному охолодженні шлаків з високим вмістом ларніту (35% та більше) відбувається його поліморфний перехід у шеноніт, що супроводжується збільшенням об’єму приблизно на 10%. В результаті шлак підлягає «силікатному розпаду», розсипаючись у так звану «доменну муку», що складається шенонітом, залишковим ларнітом, мелілітом, сульфідами. Шеноніт, на відміну від ларніту, кристалізується у вигляді призматичних зерен або волокон, відрізняючись також за меншими показниками заломленням та двозаломлення. Шлаки, які є потенційно підлеглими силікатному розпаду, не можна застосовувати у якості наповнювача бетону, для виробництва шлакового литва, щебеню та бруківки.

В деяких різновидах основних доменних шлаків у якості головних мінералів можуть бути присутніми монтичеліт, ольдгаміт, ранкініт та псевдоволастоніт. Так, *монтичеліт* $CaMg[SiO_4]$ кристалізується сумісно з мелілітом та ларнітом в шлаках збагачених на MgO. При значному вмісті сірки звичайною є поява у складі шлаку *ольдгаміту* CaS. В шлаках з підвищеним вмістом MnO меліліт та силікати кальцію збагачуються на марганець, а також можуть з’явитись і самі силікати марганцю – *родоніт* $Mn[SiO_3]$ та *тефроїт* $Mn_2[SiO_4]$. У шлаках збіднених на Al_2O_3 з мелілітом можуть асоціювати *ранкініт* $Ca_3[Si_2O_7]$ та *псевдоволастоніт* $Ca[SiO_3]$.

Кислі доменні шлаки виділяються за переважанням в їхньому хімічному складі кислотних оксидів (SiO_2+Al_2O_3) над основними (CaO+MgO). Шлакові розплави найбільш збагачені на SiO_2 при швидкому охолодженні застигають цілковито у вигляді скла. В менш кислих різновидах, особливо при більш повільному їх охолодженні, сумісно з кількісно переважаючим склом, присутня та чи інша кількість кристалічних фаз, що формують неповнокристалічну

порфірову або мікролітову структури. Повнокристалічну структуру можна отримати лише при дуже повільному охолодженні кислого доменного шлаку. Як і в основних доменних шлаках, найбільш звичайною кристалічною фазою їх кислих представників є меліліт, який може виокремлюватись у вигляді порфірових вкраплень та скелетних кристалів. Замість же двох-кальцієвого силікату, внаслідок підвищеної кременекислотності розплаву, в кислих доменних шлаках кристалізуються моносилікати кальцію – воластоніт або псевдоволастоніт. *Воластоніт* β-$Ca[SiO_3]$ являє низькотемпературну триклинну модифікацію моносилікату кальцію, що є стійкою при температурах нижче 1125°C. Він утворює мікроліти, які мають помітно витягнену вздовж [010] дощату або й голчасту форму з кількома системами пінакоїдальної та призматичної спайності. Інколи виявляє полісинтетичне двійникування по (100). За формою зерен, нижчим рельєфом, але більш високими жовтувато-оранжевими кольорами інтерференції та косим згасанням (b:Nm=3-5°), він легко виявляється у шліфах на тлі меліліту. *Псевдоволастоніт* α-$Ca[SiO_3]$ є високотемпературною модифікацією моносилікату кальцію, що кристалізується у температурному інтервалі 1125-1544°C але може існувати метастабільно і при нижчих температурах. Під поляризаційним мікроскопом він відрізняється від воластоніту більш високими кольорами інтерференції, що відповідають вищому двозаломленню Ng-Np=0,041, а також прямим згасанням по відношенню до подовження кристалів (b:Nm=0°). В кислих доменних шлаках, збагачених на Al_2O_3, крім меліліту та моносилікатів кальцію, може кристалізуватись *анортит* $CaAl_2Si_2O_8$. Разом з ними можуть бути присутніми моноклінні піроксени *діопсид-геденбергітового* $Ca(Mg,Fe)[Si_2O_6]$ та *авгітового* $(Ca,Mg,Fe,Al)_2[(Si,Al)_2O_6]$ складу. У випадку одночасного збагачення шлакового розплаву на Al_2O_3 та MgO може кристалізуватись *шпінель* $MgAl_2O_4$.

8.2. Мартенівські шлаки

Мартенівський шлак являє собою побічний продукт від виробництва сталі мартенівським способом. Цей спосіб виплавки сталі, який був винайдений П.Мартеном ще у 1864 році, на більшості сталетопних підприємств світу майже витіснений більш передовими технологіями. Тим не менше, він ще й досі використовується українськими металургами. Виробництво сталі при цьому відбувається у *мартенівських печах* (рис. 8.6). Останні являють собою полум'яні відбивні металургійні печі. Нижня частина мартенівської печі (подина), в залежності від технологічних особливостей процесу плавки та очікуваного складу шлаку, викладається основними або кислими *вогнетривами*. В піч вдувається розігріте повітря та паливо – *горючий газ* або *мазут*. При згорянні палива формується полум'я з температурою 1800-1900°C, яке розплавляє шихту. *Шихта* для мартенівського виробництва сталі може бути представлена: 1) переробним чавуном у зливках та залізним брухтом; 2) розплавленим чавуном, залізним брухтом та залізорудною сировиною. Склад *флюсу,* як і склад вогнетривкої футеровки мартенівської печі, залежить від обраної технології плавки та очікуваного складу шлаку. Загалом, залежно від

вмісту S та P у шихтних матеріалах, може застосовуватись *основний* або *кислий мартенівський процес,* з відповідним їм складом флюсів, вогнетривів та отримуваних шлаків.

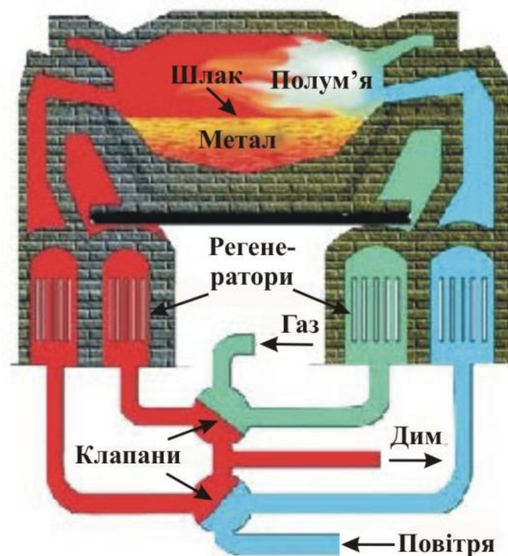


Рис. 8.6. Мартенівська піч та металургійні процеси, які в ній відбуваються.

Цільовим продуктом мартенівського процесу є сталь – залізовуглецевий сплав, який складається з Fe та C (0,1-2,14%). Для покращення якості сталі до її складу можуть також вводити легуючі домішки: Mn, Ni, Cr, Co, V, Mo та ін. Побічні продукти – чад та шлак. Чад утворюється за рахунок окиснення присутнього у складі чавуна вуглецю при його взаємодії з повітрям, а також з оксидами Fe. Головні джерела утворення шлаку у мартенівському процесі – продукти окиснення чавуну; забруднювачі, які заносяться з твердими компонентами шихти; продукти руйнування вогнетривів, компоненти флюсу. У залежності від технології мартенівського процесу, розрізняють основні та кислі мартенівські шлаки.

Основні мартенівські шлаки є побічними продуктами *основного мартенівського процесу*, який застосовують у випадку підвищеного вмісту S та P у шихтних матеріалах. Флюсами при цьому слугують вапняк та вапно, а подину печі викладають вогнетривами основного складу, що складаються з вапна (CaO) та магнезії (MgO). За походженням основні мартенівські шлаки можуть бути первинними та вторинними. *Первинний шлак* формується під час розтоплення залізорудної сировини та брухту у чавунному розплаві. При цьому оксиди Fe, що входять до складу залізної руди та брухту, взаємодіють з присутніми у чавунному розплаві вуглецем та домішками Si, P, Mn, утворюючи доволі залізистий шлак. Останній після повного розтоплення шихти зливається. При застиганні такого шлаку, залізо в ньому розподіляється між силікатною, оксидною та металевою фазами. У випадку значного вмісту металевого заліза, первинний мартенівський шлак може використовуватись як вторинна рудна сировина. Після зливання первинного шлаку, для того, щоб «очистити» металевий розплав від решти Si та S, до нього додають вапно та

боксит або флюорит, формуючи *вторинний шлак*. Його кількість звичайно є меншою, порівняно з первинним шлаком, і склад його також інший. При застиганні в ньому масово кристалізуються силікати кальцію і він може використовуватись як цементна сировина, а також у якості наповнювача у бетон.

Макроскопічно основні мартенівські шлаки є помітно темнішими за доменні. Особливо це стосується первинного шлаку. На свіжих поверхнях він темно-сірий до чорного, при окисненні може вкриватися іржаво-бурими плівками. Поверхні натікання мають металовидний блиск, але на зламі мартенівський шлак є афанітовим з матовим блиском. Звичайними є пористі та флюїдальні текстури. Під поляризаційним мікроскопом основний мартенівський шлак може виявляти мікрокристалічну структуру, або ж неповнокристалічну структуру з незначною кількістю склофази. Головною мінеральною фазою первинних шлаків є марганцово-залізистий *монтичеліт* Ca(Fe, Mn, Mg)[SiO_4], подовжено-призматичні кристали якого надають шлаку мікролітової будови (рис. 8.7).

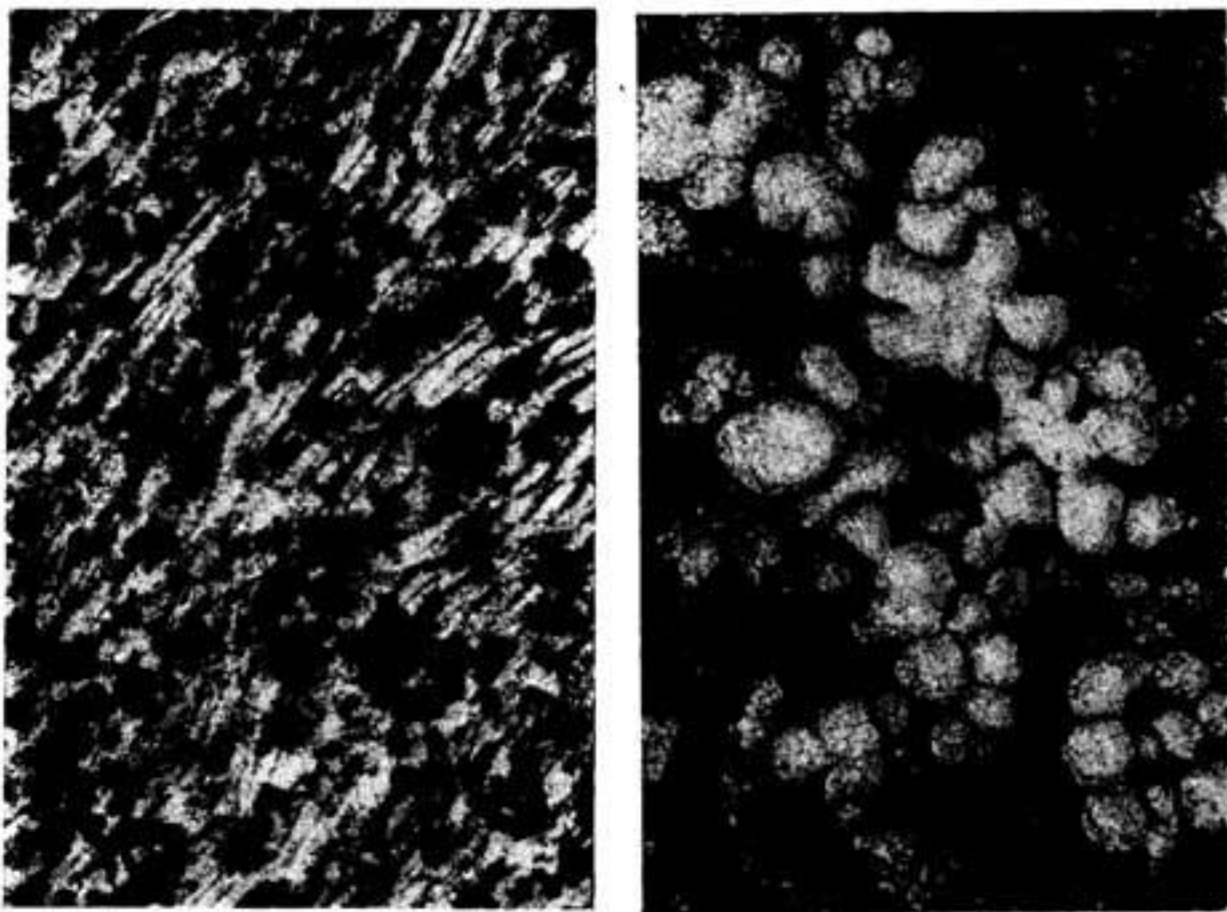


Рис. 8.7. Основні мартенівські шлаки: *а – з мікролітами монтичеліту; б – з заокругленими та неправильними зернами двох-кальцієвого силікату. Зображення під поляризаційним мікроскопом.*

Крім монтичеліту, до складу такого шлаку у підпорядкованій кількості можуть входити двох-кальцієвий силікат, залізисті шпінеліди, ферити, «RO-фаза» – (Fe, Mn, Mg)O та металеве залізо (залізо-вуглецевий сплав).

Співвідношення CaO/SiO_2 у первинному шлаку коливається у межах 1-2, вміст FeO може сягати 25%. Мінеральну основу вторинних шлаків складає *двох-кальцієвий силікат – ларніт* β-$Ca_2[SiO_4]$. Він може утворювати дві генерації. Більш ранні вкрапленики ларніту частково резорбовані шлаковим розплавом, тому мають заокруглену форму зі звивистими обрисами. Більш пізня генерація ларніту входить до складу загальної маси, де утворює тонкі проростання з іншими мінеральними фазами – феритами, «RO-фазою» та ін. У більш основних вторинних шлаках сумісно з ларнітом може кристалізуватися *трьох-кальцієвий силікат* $Ca_3[SiO_5]$. Він утворює подовжено-призматичні або таблитчасті кристали, які, розкладаючись, псевдоморфно заміщуються двох-кальцієвим силікатом та вапном. При руйнуванні магнезіальних вогнетривів мартенівської печі до шлаку може потрапляти *періклаз* MgO, який утворює крупні оплавлені зерна та кристалічні агрегати. *Мервініт* $Ca_3Mg[Si_2O_8]$ кристалізується при повній асиміляції періклазу шлаковим розплавом. Звичайними формами його виокремлення є видовжені пластинки, які можуть утворювати двійникові зростання, що перехрещуються під кутом 42°. Крім перелічених, до складу основних мартенівських шлаків входять марганець-вмісний магнезіовюстит («RO-фаза»), шпінеліди, ольдгаміт, а також ферити, алюмоферити та хроміти кальцію. Співвідношення CaO/SiO_2 у вторинних мартенівських шлаках звичайно перевищує 2, вміст FeO, навпаки, менший ніж у первинних шлаках.

Кислі мартенівські шлаки є побічними продуктами *кислого мартенівського процесу,* який можна застосовувати лише у випадку чистих по сірці та фосфору шихтних матеріалів. Роль флюсів при цьому виконують кварцовий пісок та кислий шлак від попередніх плавок. Подину ж печі роблять з кислого динасового вогнетриву, мінеральною основою якого є кремнезем (SiO_2). З огляду на відносну обмеженість використання кислого мартенівського процесу, об'єми виробництва кислих мартенівських шлаків є помітно меншими, порівняно з основними. Такі шлаки можуть використовуватись як бідна Fe-Mn руда та кам'яне литво. Під поляризаційним мікроскопом кислі мартенівські шлаки характеризуються неповнокристалічною структурою з мінливою кількістю склофази (рис. 8.8). Зразки шлаку, які відібрані до розкислення сталі при швидкому охолодженні складаються зі скла та невеликої кількості скелетних кристалів магнетиту. У випадку повільного ж охолодження такого шлаку, скла в ньому небагато, натомість, кристалізуються залізисто-марганцеві піроксени $(Fe, Mn, Ca)_2[Si_2O_6]$, олівіни фаяліт-тефроїтового складу $(Fe, Mn, Ca)_2[SiO_4]$, родоніт $Mn[SiO_3]$. Шлак, який отримується після розкислення сталі збагачується на кремнезем, тому, разом зі склофазою та силікатами заліза у ньому присутні скелетні кристали кристобаліту та тридиміт. Загалом же, кислі мартенівські шлаки збагачені на SiO_2, FeO, MnO, але збіднені на CaO, MgO, Al_2O_3, порівняно з основними шлаками.

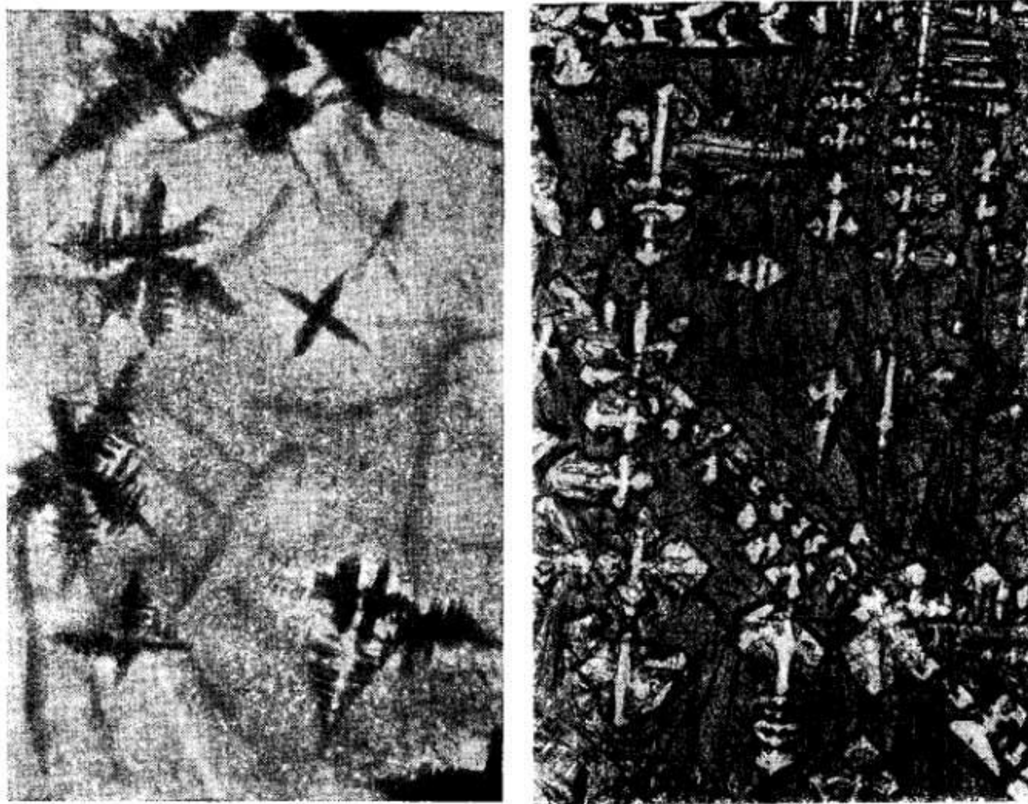


Рис. 8.8. Кислі мартенівські шлаки: *а – скелетні форми магнетиту у склуватій загальній масі; б – скелетні форми кристобаліту у склуватій загальній масі. Зображення під поляризаційним мікроскопом.*

8.3. Конвертерні шлаки

Конвертерний шлак являє собою побічний продукт виробництва сталі конвертерним способом. Конвертерний процес припускає продувку рідкого чавуна повітрям або киснем з метою окиснення домішок C, Si, Mn. Наразі найбільше використання має *киснево-конверторний спосіб*, яким виплавляється більше половини усієї сталі. Плавка відбувається у грушовидному сосуді – конвертері, виготовленому з жаростійкої сталі та викладеного зсередини вогнетривкою цеглою. Вогнетриви мають мати магнезіальний або вапнистий склад. У конвертер завантажують сталевий брухт, далі заливають розплавлений чавун, додають флюс та починають продувку киснем. Під дією дуття домішки чавуну окислюються, виділяючи значну кількість тепла, в результаті чого одночасно знижується вміст домішок у металі і підвищується температура, підтримуючи його у рідкому стані. Роль флюсу виконує вапно. Разом з вапном також можуть додавати флюорит, боксит, залізну руду. Вапно взаємодіє з продуктами окиснення чавуну SiO_2, MnO, FeO, P_2O_5 утворюючи шлак.

Шлаки, які отримуються у кисневих конвертерах, належать до групи основних. Їх головними мінералами є силікати кальцію *ларніт* β-$Ca_2[SiO_4]$, *шеноніт* γ-$Ca_2[SiO_4]$, *аліт* $Ca_3[SiO_5]$, а також *мервініт* $Ca_3Mg[Si_2O_8]$, *монтичеліт* Ca(Fe, Mn, Mg)[SiO_4], *шпінелід* (Mg, Fe, Mn)(Al, $Fe)_2O_4$. У другорядних кількостях можуть бути присутніми *вапно* CaO, марганцевий

вюстит (Fe, Mn, Mg)O, а також *ферити, алюмінати* та *хроміти кальцію*. Конвертерні шлаки, які отримуються при переробці високо-фосфористих чавунів, містять у своєму складі фосфати та силікофосфати кальцію: *вітлокіт* $3CaO*P_2O_5$, *гільгенштокит* $4CaO*P_2O_5$, *силікокарнотит* $5CaO*P_2O_5*SiO_2$, *стедит* $3{,}3(3CaO*P_2O_5)*3CaO*SiO_2$, *томасит* $8CaO*P_2O_5*SiO_2$, *нагельшмітдит* $7CaO*P_2O_5*2SiO_2$. Оскільки, вміст P_2O_5 у таких шлаках може сягати 12-16%, то вони можуть застосовуватись як добриво для ґрунтів.

Питання для самоконтролю

1. Які металургійні шлаки мають найбільші об'єми виробництва?
2. Від чого залежать мікроструктурні особливості доменних шлаків?
3. Який мінеральний склад властивий для основних доменних шлаків?
4. Чим відрізняються первинні та вторинні мартенівські шлаки?
5. Де використовуються металургійні шлаки?

РОЗДІЛ 9
ЗАЛІЗОРУДНІ АГЛОМЕРАТИ ТА ОКАТИШІ

Залізорудні агломерати та окатиші являють собою штучну залізорудну сировину, яку застосовують при доменній виплавці чавуну.

Загалом, у сучасному доменному виробництві природна залізна руда безпосередньо майже не використовується, вона обов'язково підлягає збагаченню та згрудкуванню. Збагаченням досягається як можна більший вміст заліза та мінімізується вміст пустої породи. *Згрудкування* являє процес укрупнення рудного дріб’язку та тонкоподрібнених рудних концентратів з метою отримання грудкових рудних агрегатів – агломератів та окатишів. Згрудкуваню підлягають рудні частки крупністю менше 10 мм, оскільки мала крупність сировинних матеріалів погіршує їх газопроникність та збільшує винесення шихти під час дуття доменної печі. На даний час промисловість використовує два способи згрудкування*: агломерацію* та *виробництво окатишів*. Процес агломерації, який винайдено у 1887 році Ф.Геберлейном та Т.Хантингтоном, первісно використовували у кольоровій металургії для згрудкування сульфідних руд, сірка яких слугувала паливом при спіканні. Пізніше В.Джоб (1902) та С.Завельсберг (1905) застосували цей метод для піритних огарків та пилуватих залізних руд, використавши у якості палива коксовий дріб’язок. Першу агломераційну машину, яку винайшли Дуайт та Ллойд (1906), було пущено в експлуатацію у США у 1911 році. Виробництво залізорудних окатишів вперше запатентовано А.Андерсеном (1912), а промислове виробництво розпочато у США у 1955 році. У 2012-15 роках щорічне виробництво штучної залізорудної сировини в Україні складало: залізорудного агломерату (34-44 млн т), залізорудних окатишів (22-24) млн т. Дані по петрографії залізорудних агломератів та окатишів є у роботах [6, 13, 22].

9.1. Залізорудні агломерати

Залізорудний агломерат – технічний камінь, який отримується у процесі високотемпературного спечення (агломерації) тонкоподрібнених залізних руд та їх концентратів і застосовується у якості штучної рудної сировини при доменній виплавці чавуна. Вихідною сировиною для отримання залізорудного агломерату слугують агломераційні руди, дрібні та пилуваті рудні концентрати, коксовий дріб’язок, вапняк, вапно. До складу агломераційної шихти також можуть входити повернений на повторне спікання агломерат, колошниковий пил, окалина прокатних цехів, конвертерний шлак, залізовмісні шлами, антрацитовий штиб. Бажаний розмір часток сировинних матеріалів складає: для агломераційної руди та концентратів сухої магнітної сепарації < 8 мм, для концентратів мокрої магнітної сепарації < 0,074 мм, для поверненого агломерату < 5 мм, для коксового дріб’язку та вапняку < 3 мм, для вапна < 1 мм.

Рівномірно перемішана, зволожена та попередньо згрудкована шихта спікається на агломераційних машинах (рис. 9.1). Найбільш вживаними є агломераційні машини конвеєрного типу, які являють собою безперервний ланцюг рухливих візків, у нижній частині яких змонтовані секції колошникової ґратки. Знизу ж під рухливими візками розташовані вакуум-камери, де ексгаустерами створюється розрідження, що забезпечує просмоктування повітря крізь шихту.



Рис. 9.1. Зовнішній вигляд агломераційної машини.

Під час руху шихта, завантажена в головну частину машини, підводиться під запалювальне горно, що працює здебільшого на газоподібному паливі. Верхній шар шихти нагрівається до температури займання твердого палива. Після виходу з-під запалювального горна, крізь шихту постійно просмоктується повітря, що забезпечує подальше горіння палива. В зоні згорання твердого палива температура сягає 1200-1500ºС, що забезпечує часткове розплавлення та спечення компонентів шихти. Кількість розплаву при максимальних температурах може сягати 35-40%. По мірі вигорання палива розплав контактуючи з повітрям поступово кристалізується з формуванням так званого агломератного «пирога». Останній дробиться, після чого від нього відсіюється фракція менше 5 мм, яка підлягає повторній агломерації. Оптимальна крупність агломерату придатного для доменного процесу складає 5-60 мм. Високоякісний доменний агломерат містить незначну кількість дріб’язку та є достатньо міцним, щоб його можна було транспортувати до печі без руйнування. Висока пористість та правильно підібраний мінеральний склад агломерату забезпечують високу швидкість відновлення заліза, що може міститися в ньому у складі магнетиту, гематиту, фаяліту та феритів кальцію. Технологічні властивості агломерату визначаються особливостями його будови та мінерального складу.

Макроскопічно залізорудний агломерат являє собою темну бурувато-сіру фрагментовану масу, що зовнішньо нагадує природні пірокластичні утворення. Зокрема, для окремих фрагментів агломерату властива спечена грудкувата будова. Окремі грудки спечені між собою не впритул, а розділяються крупними порами неправильної форми (рис. 9.2). Абсолютні розміри грудок збільшуються по мірі укрупнення зернистості використаного коксового дріб'язку. Структура грудок візуально виглядає афанітовою дрібнопористою. Мікроскопічні пори всередині грудок, на відміну від крупних пор, що поділяють грудки, мають сферичну форму.



Рис. 9.2. Зовнішній вигляд залізорудного агломерату, [uk.wikipedia.org].

При мікроскопічному дослідженні грудки можуть виявляти концентрично-зональну будову. Їх периферійна зона складається переважно з кристалів магнетиту, між якими знаходиться невелика, 5-10%, кількість неповнокристалічної силікатної зв'язки. Ближче до центру розташована проміжна зона з дещо більшою кількістю такої зв'язки – 10-30%. Нарешті, у центральній частині грудки на окремих ділянках силікатна зв'язка може складати до 60-80%. Залишкові уламки руди зустрічаються лише у периферійній частині грудок, а рештки коксового дріб'язку, навпаки, лише у центральній частині. Вищеописана грудкувата будова найкраще виявляється у верхній та середній частині розрізу агломератного «пирога». У нижній його

частині, поблизу від колошникової ґратки, формується зовнішньо монолітний литий агломерат. Однак, під мікроскопом і тут можна розрізнити розпливчасті контури грудок, які частково зберігають свою індивідуальність, незважаючи на відсутність крупних пор між ними. Загалом, міцність окремих грудок агломерату завжди є набагато більшою ніж зв’язки між ними. Відповідно, транспортування готового агломерату може супроводжуватись розсипанням його на окремі грудки та їх групи. Тому, бажано, щоб розмір окремих грудок був не меншим 15-20 мм.

Крім будови, на міцність агломерату значно впливає його речовинний склад. Присутність у його складі неперетравлених решток шихти (магнетиту, гематиту, кварцу та ін.) значно послаблює міцність. Особливо негативно впливають рештки вапняку та вапна. Зокрема, вапно CaO гаситься водою з утворенням *портландиту* $Ca(OH)_2$, що призводить до руйнування шматків агломерату. Шкідливий вплив на міцність агломерату має також присутність *ларніту* Ca_2SiO_4, який при охолоджені зазнає поліморфного перетворення з суттєвим збільшенням об’єму.

Загалом, мінеральний склад агломерату суттєво залежить від кількості флюсів (вапняку та вапна) у шихті, яким визначається показник основності CaO/SiO_2 готового продукту. Неофлюсований агломерат складається з магнетиту (до 80-85%) та силікатної зв’язки. Магнетит може бути залишковим компонентом шихти або виокремлюватися у вигляді новоутворених ідіоморфних та скелетних кристалів. Зв’язка, у яку занурений магнетит, має неповнокристалічну структуру, складаючись з фаяліту та залізисто-силікатної склофази. Офлюсований агломерат з основністю $CaO/SiO_2<0,5$ відрізняється від неофлюсованого лише тим, що фаяліт в ньому характеризується високим вмістом CaO. При основності $CaO/SiO_2=0,5-1$ у неповнокристалічній силікатній зв’язці агломерату разом з кальцієвим фаялітом кристалізуються ще й силікати кальцію, які виокремлюються у вигляді голчастих та скелетних кристалів. Фаяліт при цьому набуває гранично-кальцієвого складу, наближеного до феро-монтічеліту. Збільшення основності агломерату у зазначеному інтервалі призводить до зростання вмісту силікатів кальцію за рахунок зменшення вмісту кальцієвого фаяліту. Загалом, присутність силікатів кальцію негативно впливає на якість агломерату, зменшуючи його міцність. При основності $CaO/SiO_2>1$ у силікатній зв’язці агломерату починають кристалізуються ферити кальцію. Натомість, вміст кальцієвого фаяліту, силікатів кальцію та склофази поступово зменшується. Кальцієві фаяліти повністю зникають при основності $CaO/SiO_2=1,7-1,8$. У найбільш основних агломератах $CaO/SiO_2=2,9-3,1$ вміст склофази є зовсім мізерним, а ферити кальцію стають єдиною кристалічною фазою. При спіканні агломераційних шихт з надлишком Al_2O_3 у складі агломерату будуть присутні також алюмоферити кальцію. Залізорудна фаза офлюсованих агломератів може бути представлена магнетитом, гематитом, вюститом (рис. 9.3).

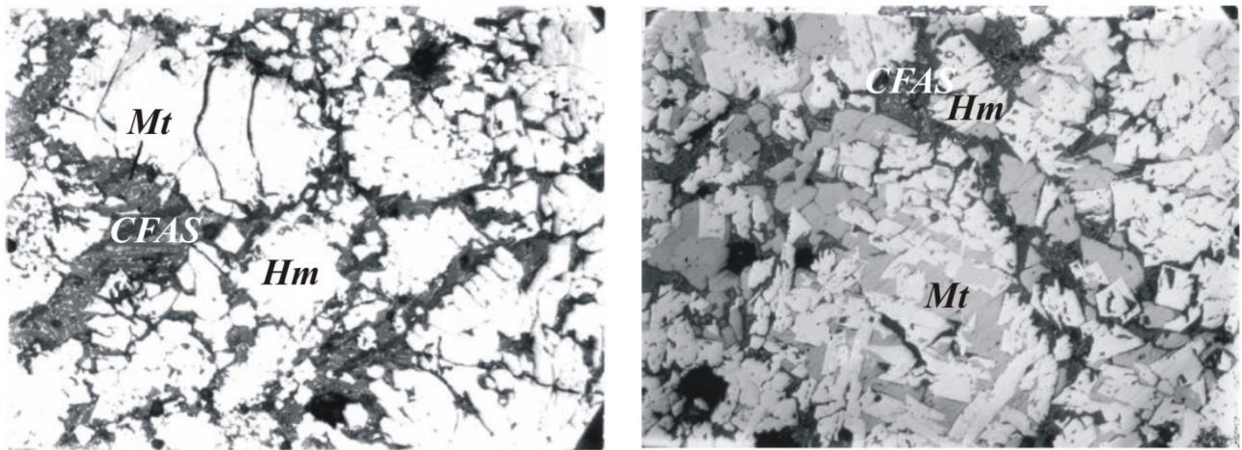


Рис. 9.3. Залізорудний агломерат під поляризаційним мікроскопом у відбитому світлі: *а – слабко-окиснена ділянка, б – більш окиснений агломерат, отриманий при використанні підігрітого повітря. Умовні позначення: Hm – гематит, Mt – магнетит, CFSA – силікатна зв'язка.*

9.2. Залізорудні окатиші

Залізорудні окатиші – гранульований технічний камінь, який отримується шляхом обкочування тонкоподрібнених залізних руд та їх концентратів і застосовується у якості штучної рудної сировини при доменній виплавці чавуна. Окатиші здатні витримувати тривале зберігання та транспортування на значні відстані без руйнування та утворення дріб'язку. За речовинним складом, що залежить від способу виробництва, розрізняють окиснені та металізовані окатиші. На металургійних підприємствах України виробляють переважно окиснені окатиші, які можуть бути офлюсованими та неофлюсованими. Виробництво окатишів відбувається на Полтавському, Центральному та Північному гірничо-збагачувальних комбінатах.

Вихідною сировиною для отримання залізорудних окатишів звичайно слугують дрібні та пилуваті залізорудні концентрати, з переважним розміром часток <0,07 мм, або навіть, <0,05 мм. У якості в'яжучого матеріалу найчастіше застосовують бентонітові глини, які вводять до залізорудної шихти у кількості 0,5-1,5%, перед обкочуванням. Для офлюсування окатишів до складу шихти може додаватися вапняк.

Зволожену та перемішану шихту обкочують на барабанних або тарілчастих грануляторах (рис. 9.4). Вологі окатиші являють собою темно-сірі відносно пластичні гранули сферичної форми, розміром від 2-3 до 30 мм. Для них властива мікроуламкова структура, схожа з структурою природних алевролітів. Гострокутні уламкові зерна залізорудних мінералів та підпорядкованого кварцу, розміром 0,3-0,01 мм, цементуються ще більш тонкодисперсною масою такого ж складу. У незначних кількостях звичайно присутні Fe-Mg силікати: слюди, хлорити, стільпномелан, амфіболи, піроксени. В офлюсованих окатишах частки вапняку, по більшості, концентруються у тонкодисперсній масі, що цементує уламкові зерна залізорудних мінералів.

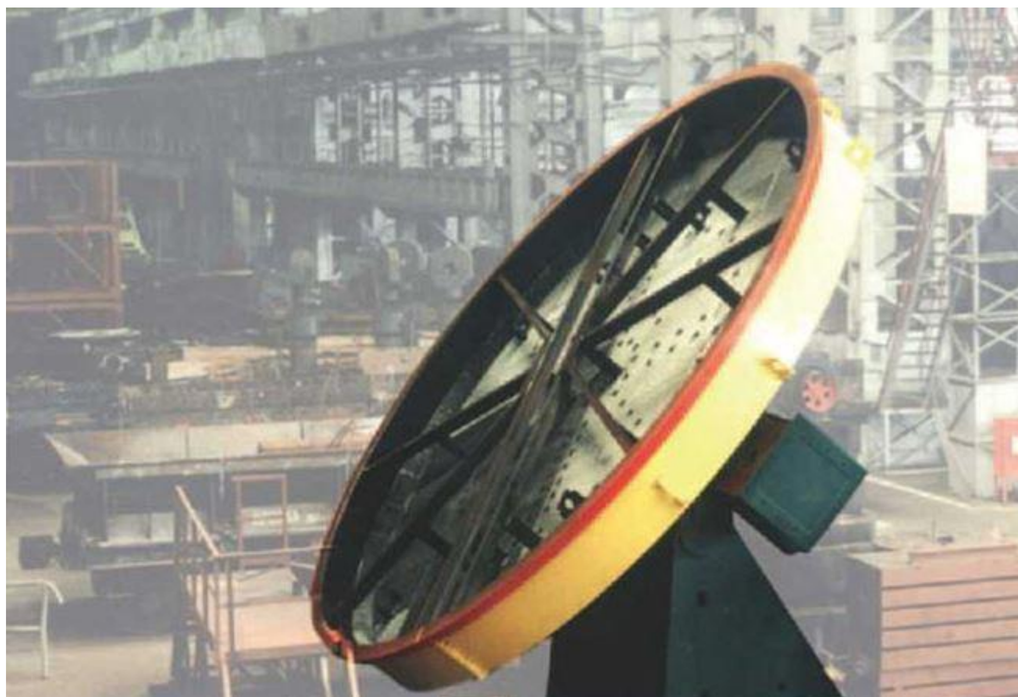


Рис. 9.4. Тарілчастий гранулятор, на якому обкочують вологі залізорудні окатиші

Вологі окатиші висушують, а потім випалюють при температурі до 1400^{o}. Окислювальний випал може здійснюватися на конвеєрних випалювальних машинах (Північний ГЗК) або на комбінованих установках «колошникова ґратка – трубчаста піч» (Полтавський ГЗК). У процесі окислювального випалу в усіх типах окатишів, незалежно від їх складу спочатку відбуваються твердофазні реакції (окиснення, розкладання карбонатів, силікатоутворення, феритоутворення, тощо), а потім утворюється від 3-5% до 10-20% розплаву. Саме ці процеси твердофазного спікання та часткового плавлення сприяють зміцненню окатишів. Магнетит при випалі окиснюється до гематиту. Останній за відсутності флюсу не бере участі у твердофазних реакціях, але може підлягати перекристалізації. Натомість, при випалюванні офлюсованих окатишів вапняк, розкладаючись, реагує з гематитом, що супроводжується утворенням феритів кальцію. Кварц, який за відсутності флюсу є доволі інертним, в офлюсованих окатишах може зазнавати часткової тридимітизації та оплавлення. Натомість, Fe-Mg силікати, які можуть входити до складу шихти у другорядних і акцесорних кількостях, навіть за відсутності флюсу беруть участь як у твердофазних реакціях, так і у наступному формуванні силікатного розплаву.

Вологі окатиші являють собою темно-сірі відносно пластичні гранули сферичної форми, розміром від 2-3 до 30 мм. Для них властива мікроуламкова структура, схожа з структурою природних алевролітів. Гострокутні уламкові зерна залізорудних мінералів та підпорядкованого кварцу, розміром 0,3-0,01 мм, цементуються ще більш тонкодисперсною масою такого ж складу. У незначних кількостях звичайно присутні Fe-Mg силікати: слюди, хлорити, стільпномелан, амфіболи, піроксени. В офлюсованих окатишах частки вапняку,

по більшості, концентруються у тонко-дисперсній масі, що цементує уламкові зерна залізорудних мінералів.

Випалені залізорудні окатиші мають вигляд темних бурувато-сірих міцних гранул, сферичної форми, з оптимальним розміром 9-16 мм (рис. 9.5). Зовнішньо гранули виглядають афанітовими. При розбиванні можуть спостерігатися концентрична зональність, шкаралупчаста окремість, усадкові тріщини, які негативно впливають на якість окатишів. Зокрема, зональність на фото (рис. 9.6), яка викликана порушенням температурно-часових режимів випалу, погіршує не лише міцність окатиша, а і його відновлюваність у металургійному процесі.



Рис. 9.5. Зовнішній вигляд залізорудних окатишів.





Рис. 9.6. Технологічні вади залізорудних окатишів: *а – зональність, що обумовлена неоднорідною окисненістю залізорудних мінералів зовні та всередині окатиша; б – концентричні усадкові тріщини, які виявляють приховану зональність окатиша.*

Під мікроскопом випалені окатиші виявляють мікропористу текстуру та реліктову мікроуламкову структуру, алевритової розмірності (рис. 9.7). Їх основний об'єм складають уламкові зерна залізорудних мінералів з середнім розміром 0,1-0,02 мм. Звичайно вони окиснені до гематиту, а у офлюсованих окатишах можуть підлягати перекристалізації, набуваючи характерної полігональної форми. У другорядних кількостях зустрічаються уламкові зерна кварцу, які можуть виявляти полікристалічну будову та ознаки часткового оплавлення. В офлюсованих окатишах кварц у тій чи іншій мірі заміщується тридимітом та оплавляється. Уламкові зерна залізорудних мінералів та кварцу «цементуються» зв'язкою, яка складена силікатним склом. Останнє може частково або повністю розкристалізовуватися, заміщуючись мікрокристалічним агрегатом воластоніту та гематиту, у складі якого також можуть бути присутні силікати та ферити кальцію, магнетит.

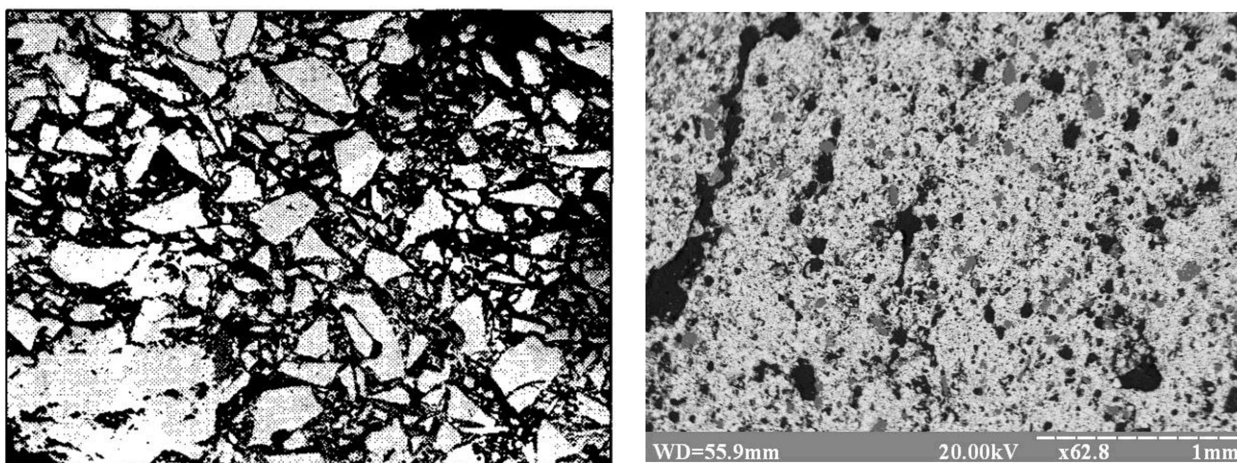


Рис. 9.7. Мікроструктура залізорудних окатишів: *а – невипалений окатиш, зображення під оптичним мікроскопом; б – випалений окатиш, зображення на растровому електронному мікроскопі.*

Питання для самоконтролю

1. Для чого застосовують залізорудні агломерати та окатиші?
2. Від чого залежить мінеральний склад залізорудних агломератів?
3. Які мінеральні фази є небажаними у складі залізорудних агломератів?
4. Що слугує вихідною сировиною при виробництві залізорудних окатишів?
5. Які причини обумовлюють формування зональних залізорудних окатишів?

РОЗДІЛ 10
КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ

Первісно *керамічними матеріалами,* або інакше – *керамікою,* звали вироби з глини, які виготовляються шляхом вологого формування та наступного випалу. Нині до кераміки відносять не лише глиняні вироби, а й матеріали на основі польових шпатів, кварцу, тальку, циркону, а також оксидів Mg, Ti, Zr, Ba та ін. Але глинисті мінерали і зараз є головною вихідною сировиною керамічного виробництва. Кераміку прийнято поділяти на грубу та тонку. До *грубої кераміки* належать червона цегла, черепиця, дренажні труби, пічний кахель, спечені вогнетриви. Груба кераміка відрізняється неоднорідною пористою текстурою з зернистим зламом. *Тонка кераміка*, яка включає фарфор, фаянс, майоліку та деякі спеціальні види керамічних виробів – стеатитових, кордієритових, мулітових та корундових, відрізняється від грубої однорідною щільною текстурою зі спеченим афанітовим зламом. Технологія та петрографія керамічних матеріалів розглядається у роботах [2, 4, 10, 11, 24, 27-28].

10.1. Керамічна цегла

Керамічна цегла, яку також іменують червоною цеглою, являє собою будівельний керамічний матеріал, який виготовляється шляхом випалу легкоплавких глинястих сумішей (рис. 10.1). Це один з найбільш вживаних представників грубої кераміки, що широко використовується для мурування стін будівель на будівельних розчинах.

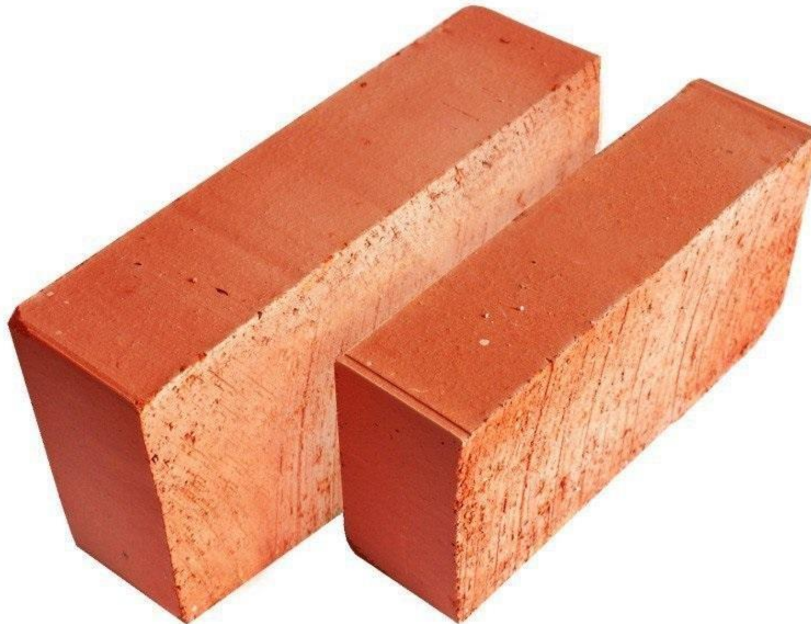


Рис. 10.1. Зовнішній вигляд керамічної цегли

Сировиною для виробництва керамічної цегли слугують легкоплавкі глини та суглинки. Такі глини мають доволі мінливий поліміктовий склад – гідрослюдистий, залізисто-монтморілонітовий та ін. Звичайною є помітна домішка кварцового піску, слюд, залізистих сполук та органічної речовини. Шкідливими є грубоуламкові включення, особливо – вапняку та гіпсу. Крім легкоплавкості, глиниста сировина для виробництва керамічної цегли повинна характеризуватися помірними показниками пластичності та усадки при випалі, гарною в'яжучою здатністю та, при можливості, невеликою чутливістю до сушки. Для отримання сировини з бажаними властивостями часто готують штучні суміші з кількох різновидів природних глин. За необхідності, до природної глини можуть додавати пісок, паливний шлак, дегідратовану глину, які знижують пластичність та усадку глинистої маси. Для збільшення пористості керамічної цегли, у глинисту масу можуть вводити горючі домішки – тирсу, вугілля, шлак з рештками палива.

На більшості сучасних підприємств керамічну цеглу виготовляють за технологією пластичного формування. Здрібнену, ретельно перемішану та зволожену сировинну масу формують у цеглу на спеціальних пресах. Вологу цеглу спочатку висушують при температурі 90-120^{o}C, а потім випалюють у спеціальних печах при температурі 900-1100^{o}C (рис. 10.2).



Рис. 10.2. Тунельна піч для випалу керамічної цегли

У залежності від особливостей складу сировинної маси після випалу керамічна цегла може набувати жовтувато-коричневого або червоно-коричневого кольору. При розколюванні вона дає нерівний зернистий злам, виявляючи дрібну пористість та інші неоднорідності, наприклад – присутність неправильних включень того чи іншого розміру у спеченій афанітовій загальній масі.

У шліфах під поляризаційним мікроскопом керамічна цегла нагадує пісчану глину (рис. 10.3). Випалена глиниста речовина виявляє приховано-кристалічну будову або взагалі є аморфною і не діє на поляризоване світло. В неї занурені уламкові зерна кварцу, які не зазнають жодних перетворень у процесі випалу. У залежності від використаної сировини, вони можуть мати як кутасту, так і обкатану форму, демонструючи значні варіації розмірів та ступеня сортування.



Рис. 10.3. Керамічна цегла під поляризаційним мікроскопом у прохідному світлі.

10.2. Фарфор

Фарфор – тонкий керамічний матеріал з білим склоподібним черепком, що просвічує у тонких виробах та при розколюванні має щільні раковисті поверхні зламу. Фарфорові вироби є непроникними для води та газів, мають доволі високу механічну міцність, термостійкість і електроізоляційні властивості, що надає їм доволі широкого вжитку (рис. 10.4).



Рис. 10.4. Сучасне різноманіття фарфорових виробів

Первісно фарфор був винайдений у Китаї біля 600 р. н. е. У XV сторіччі був завезений у Європу, але власне виробництво тут розпочалося лише у кінці XVII – початку XVIII ст. В Україні виробництво фарфору та фаянсу розпочалося у другій половині XVIII сторіччя, набувши максимальних обсягів наприкінці XX ст, коли на території Житомирської, Донецької, Київської, Хмельницької, Львівської та Сумської областей діяло більше 20 підприємств.

Головними сировинними матеріалами для виробництва фарфору слугують каолінітова глина, кварц та калієвий польовий шпат. Замість польового шпату можуть використовувати гранітні пегматити. Інколи до складу шихти вводять молотий фарфоровий черепок – брак фарфорових виробів. *Каолін* для фарфорової промисловості отримують шляхом збагачення природних каолінітових глин. Після збагачення вміст каоліну має бути не меншим 94-95%, розмір фракції <56 мкм. Крім того, вміст Fe_2O_3 не повинен перевищувати 0,5-1%. *Кварцовий пісок* з бажаною розмірністю 0,6-2 мм, має містити 93-99,8% SiO_2 та не більше 0,1-0,3% Fe_2O_3. *Польовий шпат* повинен містити 7-12% лугів при $K_2O/Na_2O>3$. Вміст Al_2O_3 в ньому має лежати у межах 11,5-20% при мінімальному вмісті Fe_2O_3, CaO, MgO.

Технологічний процес виробництва фарфору включає: підготовку шихти, вологонасичення, формування виробу, сушку, фарбування, покриття глазур'ю, випал. У залежності від кількісного співвідношення компонентів шихти та температури випалу розрізняють *твердий* та *м'який фар*фор. Твердий фарфор виготовляється з шихти, що містить 40-60% каолінітової глини, 20-30% кварцу та 20-30% польового шпату. Твердий фарфор випалюють при температурі 1320-1450°C та використовують для виробництва господарських та електроізоляційних виробів. Шихта для виробництва м'якого фарфору містить більше польового шпату (30-36%), у зв'язку з чим температура його випалу є меншою – 1250-1320°C. М'який фарфор застосовують для виготовлення декоративно-художніх виробів.

Під поляризаційним мікроскопом випалений фарфоровий черепок виявляє неповнокристалічну структуру (рис. 10.5). Його головною мінеральною складовою є скло, у якому розсіяні новоутворені мікроліти муліту та залишкові зерна шихтного кварцу. Інші шихтні матеріали у складі правильно випаленого фарфору відсутні.



Рис. 10.5. Фарфор під поляризаційним мікроскопом у прохідному світлі.

Звичайний вміст скла у твердому фарфорі коливається в межах 40-50%. У м'якому фарфорі вміст скла може сягати 85%. Навіть в межах одного фарфорового виробу скло є досить неоднорідним за складом, про що свідчать суттєві варіації його показників заломлення (n) – 1,465-1,515. Найменшим показником заломлення 1,468±0,005, а, відповідно, найбільш кислим складом характеризуються тоненькі оболонки скла навколо оплавлених зерен шихтного кварцу. Дещо більшим показником заломлення – 1,495±0,002, характеризується скло, яке виникає за рахунок повного розплавлення польових шпатів. Ще більші значення отримуються при розчиненні у склофазі компонентів каолініту.

Найбільш характерною кристалічною фазою випаленого фарфору є муліт $Al_6Si_2O_{13}$. Звичайний вміст муліту у фарфорових черепках може коливатись у межах 10-30%. Його мікроскопічні голчасті кристали неоднорідно розсіяні у склофазі. Найбільші з них тяжіють до пор або до «тіньових» ділянок

вірогідного знаходження польових шпатів. Дещо менші утворюють неправильну перехресну сітку у загальній масі. Зовсім тонкодисперсні виокремлення муліту розрізняються лише по характерним ділянкам «помутніння» у склі. Вміст залишкових зерен шихтного кварцу у фарфоровому черепку може коливатися від 6-8 до 13-18%. Первинна уламкова форма зерен кварцу звичайно у тому чи іншому ступені підлягає оплавленню з формуванням тонких зовнішніх оболонок кислого скла. В деяких випадках кварц може заміщуватись метакристобалітом.

Газова фаза фарфору, яка утворюється за рахунок захоплення повітря, а також внаслідок термічного розкладення мінералів вихідної шихти, може складати від 2-3% до 10-12% від об’єму виробу у вигляді мікроскопічних пор. Останні бувають відкритими та закритими. Перші сполучаються з поверхнею виробу, другі – ні.

Петрографічними критеріями ступеня “зрілості” фарфору можуть слугувати: кількість залишкових зерен шихтного кварцу та їх розміри; ширина реакційних кайм навколо зерен шихтного кварцу; розмір мікролітів муліту; розміри і кількість закритих та відкритих пор. У нормально випаленому фарфорі, на відміну від “недожогу” та “пережогу”, вміст залишкових зерен кварцу складає 8-12%, їх розміри коливаються в межах 18-25 мкм, ширина реакційних кайм 2-4 мкм. Польовий шпат повністю розчинений, на його місці присутні скупчення муліту з розміром голочок 7-18 мкм, у загальній масі голки муліту мають розміри 2-3 мкм. Вміст закритих пор не більше 5%, розміри – менше 10 мкм. Відкриті пори – одиничні або відсутні.

10.3. Фаянс

Фаянс – тонкий керамічний матеріал, зовнішньо схожий на фарфор, але, на відміну від останнього, має мікропористий черепок, який не просвічує у тонких виробах та має шорстку землисту поверхню злому. За своїми фізико-технічними та гігієнічними особливостями фаянс значно поступається фарфору. Він має більше водопоглинення та меншу термостійкість. Його використовують для виготовлення господарчого посуду, облицювальних плиток, санітарно-технічних та декоративних виробів.

Сировина для виготовлення фаянсу схожа на вживану при виробництві фарфору. Головна відмінність – кількісні співвідношення сировинних матеріалів: 60–65% світлої глини, 30–36% кварцу, 3–5% польового шпату. Інколи до них додають крейду та доломіт.

Після випалу фаянсовий черепок під мікроскопом має менш однорідну пористу будову порівняно з фарфором. В ньому розрізняються дегідратована глиниста речовина та оплавлені зерна залишкового кварцу. Вміст останніх складає 18-27%, а ширина реакційних кайм оплавлення навколо кварцових зерен не перевищує 1-1,5 мкм. Склофази мало, вона виокремлюється у вигляді тонких міжзернових плівок, забезпечуючи їх міцне скріплення. Виокремлення муліту є настільки малими, що діагностуються лише рентгеноструктурним аналізом.

Оскільки фаянс є частково проникним для рідин, то зовні вироби з нього завжди покривають спеціальною суспензією, яка при випалі утворює скловидне покриття – *глазур* (поливу). Товщина шару поливи коливається в межах 80-260 мкм. *Полива* складається зі скла, кристалічної та газової фаз. Переважаюча фаза – прозоре скло, яке може бути не зовсім однорідним за складом. Кристалічна фаза представлена одиничними зернами залишкового кварцу та новоутвореннями кристобаліту, муліту, інколи – анортиту. Газові пухирці мають сферичну форму та звичайно розташовуються поблизу від контакту поливи з керамічним черепком, а також по всій товщині поливи. Критеріями якості поливи можуть слугувати: кількість та розміри зерен залишкового кварцу, кількість та розміри газових пухирців, показник заломлення полив'яного скла, характер та товщина контактового шару між керамічним черепком та поливою. При дослідженні полив'яного покриття під мікроскопом шліфи повинні бути дещо товщими, ніж звичайно – до 30-50 мкм, щоб повністю зберегти контакт з черепком. У нормально випаленій поливі вміст кварцу не перевищує 3%, розмір його зерен не більше 20 мкм. Вміст газових пухирців не більше 9%, їх розміри не більші 40 мкм. Показник заломлення полив'яного скла 1,449-1,502, товщина контактового шару 10-30 мкм. У черепку спостерігається підвищена мулітизація поблизу від контакту з поливою.

Питання для самоконтролю

1. Чим відрізняються груба та тонка кераміка?
2. Які перетворення відбуваються у керамічній цеглі у процесі випалу?
3. Що слугує сировинними матеріалами для виробництва фарфору?
4. Який мінеральний склад має випалений фарфор?
5. Які кристалічні фази можуть входити до складу поливи фаянсових виробів?

РОЗДІЛ 11
ВОГНЕТРИВКІ МАТЕРІАЛИ

Вогнетривкими матеріалами або, скорочено, вогнетривами звуть матеріали, які витримують дію високих температур не втрачаючи своїх функціональних властивостей під час експлуатації різноманітних печей та теплових апаратів.

Цей вид технічного каміння широко застосовують в різних областях промисловості: металургійній, паливній, скляній, хімічній, будівельній та ін. Крім *вогнетривкості*, тобто здатності протидіяти високій температурі не розплавляючись, найбільш важливими властивостями вогнетривких матеріалів є термічна стійкість, шлакостійкість, механічна міцність та постійність об'єму при високих температурах. Під *термічною стійкістю* розуміють здатність витримувати без руйнування різкі коливання температури. *Шлакостійкість* фактично віддзеркалює хімічну стійкість того чи іншого вогнетриву.

Вогнетриви класифікують за ступенем вогнетривкості, формою, способом виготовлення, хімічними властивостями та речовинним складом. Так, за ступенем вогнетривкості розрізняють такі групи вогнетривких матеріалів: *вогнетривкі* (1580-1770°С), *високовогнетривкі* (1770-2000°С), *вищої вогнетривкості* (>2000°С). За формою вогнетриви поділяють на *поштучні* (цегла та фасонні вироби) та *неформовані* (порошки, бетони та обмазки). За способом виготовлення вогнетриви бувають спеченими та литими. *Спечені вогнетриви* виготовляють шляхом твердофазного спікання вогнетривкої сировини. *Литі вогнетриви* виготовляють з розплавленої вогнетривкої сировини. В промисловості, відповідно до складу та хімічних властивостей, розрізняють кислі, основні та нейтральні вогнетриви. *Кислі вогнетриви,* які виготовляються на основі SiO_2, мають температури плавлення 1650-1710°С і є стійкими до дії кислих шлаків. *Основні вогнетриви,* які виготовляються на основі MgO та CaO, мають температури плавлення >2000°С та є стійкими до дії основних шлаків. *Нейтральні вогнетриви,* які виготовляються на основі Cr_2O_3 та Al_2O_3, мають температури плавлення 2000-3000°С та є однаково стійкими до дії кислих та основних шлаків. Більш дрібна хімічна класифікація включає такі типи вогнетривів: кремнеземисті, алюмосилікатні, глиноземисті, магнезіальні, вапнисті, хромвмісні, цирконисті, вуглецеві, карбідкремнієві та ін. Зазначені типи, відповідно до мінерального складу, поділяються на ще більш дрібні групи, з яких ми розглянемо лише динасові, шамотні та периклазові вогнетриви. Додаткові відомості по петрографії вогнетривів можна отримати у роботах [2, 4, 10, 18, 15-16, 29, 33].

11.1. Динасові вогнетриви

Динас – вогнетривкий матеріал кремнеземистого складу (>93% SiO_2), який виготовляється шляхом випалу подрібнених кварцових порід. За промисловою класифікацією динас належить до кислих вогнетривів. Вогнетривкість динасу коливається в межах 1690-1710°С. При цьому динасові

вогнетриви характеризуються високою температурою початку деформацій під навантаженням, 1620-1660°С, у зв'язку з чим широко використовуються у вигляді вогнетривкої цегли та інших виробів (рис. 11.1) для викладання пічних склепінь. Зокрема, динас застосовують при спорудженні склепінь мартенівських, електричних, скловарних та коксових печей. Разом з тим, динас не можна застосовувати у теплових агрегатах з різкими коливаннями температури, а також у технологічному середовищі з основним складом шлаків.



Рис. 11.1. Динасові вогнетриви

Сировиною для виробництва динасу звичайно слугують кварцити та кварцитоподібні пісковики. Їх речовинний склад повинен забезпечувати максимальну швидкість переродження кварцу у високотемпературні модифікації кремнезему при випалі, а також достатньо високу міцність готової динасової цегли. Зокрема, в мінеральному складі кварцитів, придатних для виробництва динасу, повинен бути максимально можливий вміст кварцу (>95%) при мінімальному вмісті слюд та польових шпатів. В їх хімічному складі допускається присутність не більше ніж 1,5% Al_2O_3 та не більше ніж 0,5% (K_2O+Na_2O). Зазначеним вимогам цілком відповідають кварцити та кварцитоподібні пісковики овруцької серії протерозойського віку, родовища яких розробляються на півночі Житомирської області України.

Для виробництва динасу кварцит здрібнюється, далі до нього додаються в'яжучий матеріал та мінералізатори. Найбільш вживаним є динас, у якому роль в'яжучого та мінералізатора виконує гашене вапно $Ca(OH)_2$. Останнє додається до шихти у кількості 2-5% у вигляді вапняного «молока». Інколи до складу шихти можуть вводити залізну окалину, зварювальний шлак, колошниковий пил, піролюзит та інші мінералізуючі домішки, які сприяють подальшому високотемпературному переродженню кварцу. Для отримання високопористого динасу до шихти можуть додавати горючі домішки – антрацит, кокс. З підготовленої шихти формується виріб, найчастіше у вигляді

цегли, який далі сушиться, а потім випалюється. У процесі високотемпературного випалу, який відбувається при температурі 1420-1520°С, кварц повинен перетворитися на високотемпературні модифікації кремнезему – тридиміт та кристобаліт. Ступінь цього перетворення можна оцінити за питомою вагою динасового виробу, показниками його температурного розширення, даними рентгеноструктурного аналізу. Але найбільш інформативним є мікроскопічне дослідження випаленого динасу (рис. 11.2).

Мінеральний склад випаленого динасу представлений тридимітом (40-75%), кристобалітом (15-30%), кварцом (1-30%), псевдоволастонітом та склом (разом 8-15%). Під поляризаційним мікроскопом у прозорих шліфах видно, що динасовий вогнетрив зберігає реліктову уламкову структуру. Первинні уламкові зерна шихтного кварцу по периферії та вздовж тріщин заміщуються метастабільним кристобалітом, по якому далі розвивається тридиміт. Таким чином, залишковий кварц звичайно зберігається тільки у вигляді реліктів, лише у центральних частинах найбільших уламків. Цементуюча маса складена переважно мікрокристалічним тридимітом, який тісно проростає з підпорядкованим псевдоволастонітом та силікатним склом. Звичайними є домішки гематиту та магнетиту.

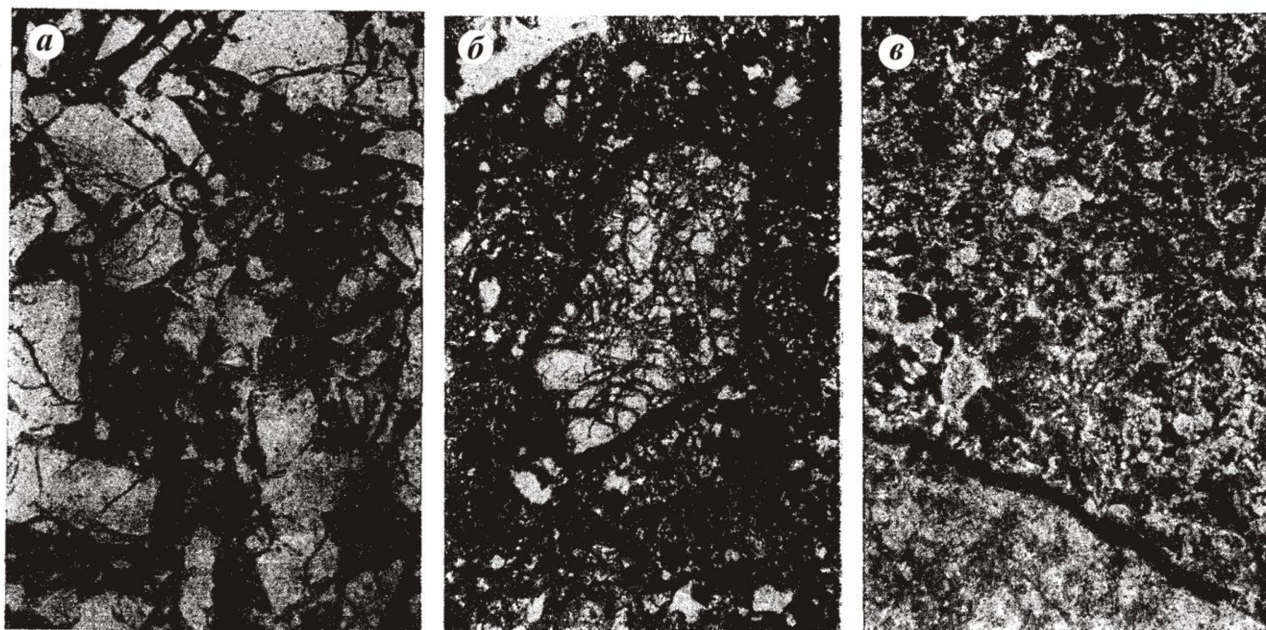


Рис. 11.2. Процес перетворення кварцу на кристобаліт та тридиміт при виготовлені динасу: *а – 1350°С; б – 1450°С; в – 1550°С.*

Під час експлуатації на вогнетриви діють високі температури, агресивні розплави та розжарені гази. В результаті вогнетривкі вироби набувають зональної будови, генетично схожої з зональністю природних контактово-метаморфічних утворень. Так, в динасовій цеглі, що тривалий час слугувала вогнетривом мартенівської печі, розрізняються до чотирьох зон, які розташовуються у порядку збільшення температурного впливу: незмінена, перехідна, тридимітова та кристобалітова (рис. 11.3). *Незмінена зона* петрографічно подібна зразкам динасу до експлуатації. *Перехідна зона* відрізняється кращою розкристалізацію тридиміту та псевдоволастоніту,

прогресуючими проявами мета кристобалітизації кварцу та тридимітизації кристобаліту, більш помітним розвитком скла. Останнє частково розкристалізоване. *Тридимітова зона* виявлена не завжди. Вона характеризується максимальним вмістом тридиміту, який майже повністю заміщує метакристобалітові псевдоморфози по уламкам кварцу, а також значною мірою складає загальну масу. Проміжки між зернами тридиміту виповнюються буруватим залізистим склом, в якому виокремлюються фаяліт, монтичеліт та магнетит. Натомість, залишковий кварц та псевдоволастоніт зникають. Найбільш високотемпературна *кристобалітова зона* складена переважно анізотропним кристобалітом, який майже повністю заміщує тридиміт попередньої зони. В інтерстиціях зерен кристобаліту знаходяться залізисте скло, фаяліт та магнетит.

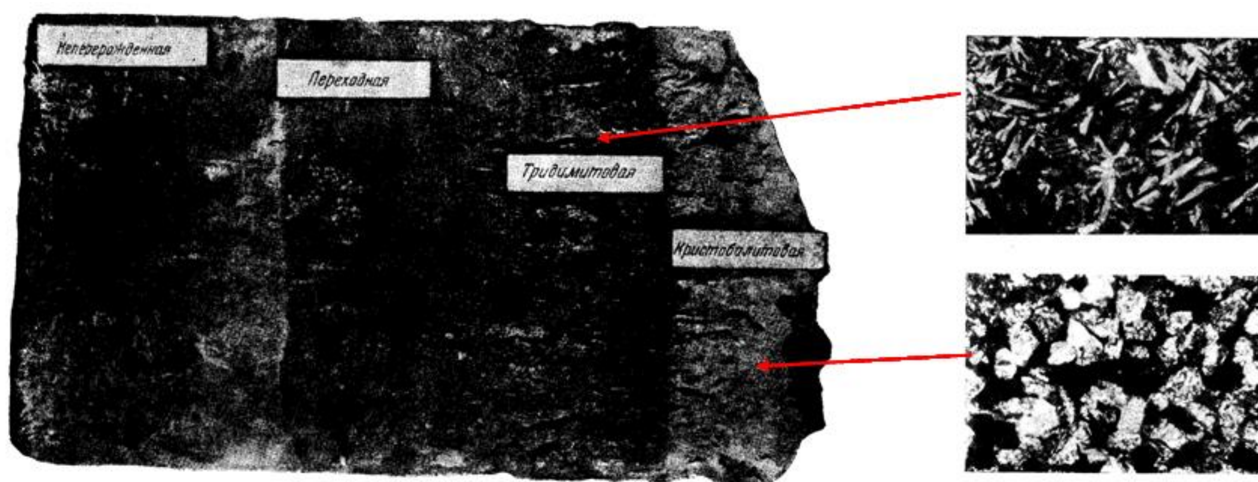


Рис. 11.3. Зональність, яка виникає у динасовій цеглі після тривалої експлуатації у мартенівській печі.

Дещо інший характер зональності має динасова цегла після експлуатації у скловарній печі. Кристобалітова зона тут відсутня, відповідно найбільш високотемпературною є тридимітова зона. Остання складається гарно утвореними кристалами тридиміту, у проміжках між якими знаходиться помітна кількість (до 10%) світло-жовтого силікатного скла з n=1,535-1,545.

11.2. Шамотні вогнетриви

Шамот – вогнетривкий матеріал алюмосилікатного складу, який виготовляють з випалених вогнетривких глин. Шамот є одним з найбільш важливих представників нейтральних вогнетривів. Крім достатньо високої вогнетривкості, 1580-1750°C, він характеризується гарною термічною стійкістю та шлакостійкістю. Шамотні вогнетриви застосовують при спорудженні доменних печей та регенераторів мартенівських печей, футеровки сталерозливних ковшів, топок котлових установок, печей для фарфорової та скляної промисловості.

Сировиною для виробництва шамоту слугують вогнетривкі глини, тобто глини з вогнетривкістю вище 1600ºС. Звичайно такі глини мають каолінітовий склад. Випалена вогнетривка глина мелеться та просіюється до необхідного розміру зерен. Отриманий уламковий матеріал жорствяно-піщаної розмірності, який, власне, й зветься шамотом, змішується з вологою пластичною глиною з метою зменшення усадки при подальшому випалі. В звичайних шамотних вогнетривах вміст шамотних зерен складає біля 50-70%, але, за необхідності, може підвищуватись до 85-90%. З готової напівпластичної маси формується виріб, який далі сушиться та знову випалюється при температурі 1250-1350ºС. В результаті термічного розкладання каолініту $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ утворюються безводний силікат алюмінію (муліт) та високотемпературні модифікації кремнезему, які надають шамотному виробу вогнетривкості.

Зовнішній вигляд вогнетривкої шамотної цегли, зокрема її забарвлення, може помітно варіювати у залежності від застосованих сировинних матеріалів. Тим не менше, вона завжди виявляє характерну дрібно-уламкову будову (рис. 11.4)



Рис. 11.4. Зовнішній вигляд вогнетривкої шамотної цегли

Головними мінеральними фазами шамотних вогнетривів є муліт $Al_6Si_2O_{13}$ та кристобаліт SiO_2. Але вони є настільки тонкодисперсними, що під поляризаційним мікроскопом звичайно не розпізнаються. Сама їх присутність доводиться рентген-структурним аналізом. Під мікроскопом структура шамоту визначається як реліктова уламкова з аморфною або приховано-кристалічною цементуючою масою. Уламки шамоту кутастої або трохи заокругленої форми у прохідному світлі при виключеному аналізаторі забарвлені у жовтий або

коричневий колір. У більшості випадків вони є повністю ізотропними, але при тривалому випалі починають діяти на поляризоване світло, що пов'язане з прогресуючою кристалізацією муліту. Всередині уламків шамоту можуть бути присутні мікроскопічні включення залишкового кварцу та реліктових акцесорних мінералів – циркону, рутилу, тощо, які первинно входили до складу глини, що підлягала випалу. При цьому вони є практично не зміненими у процесі випалу. Цементуюча маса, яка складається переродженою у процесі випалу глиною, а також дрібними фракціями шамоту, зазвичай також є майже ізотропною або має дуже слабке двозаломлення. Місцями у цементуючій масі зустрічається безбарвне скло з показником заломлення n=1,52-1,54, у якому розсіяні мікроскопічні голочки муліту.

Під час експлуатації доменної печі чадний газ (CO), який проникає у вогнетривку шамотну цеглу, розкладаючись відкладає у тріщинах та порах твердий вуглець у вигляді сажі. Навколо шамотних зерен формуються концентрично-зональні оболонки, які складаються з сажистого вуглецю (рис. 11.5). У решті решт, окремі шамотні зерна можуть повністю заміщуватись сажистим вуглецем. Крім цього спостерігаються механічні деформації зерен шамоту, які проявляються у їх вигинанні. Паралельно з цим відбувається прогресуюча розкристалізація цементуючої маси у проміжках шамотних зерен з виокремленням новоутворених муліту, плагіоклазу, лейциту, калієвого нефеліну.

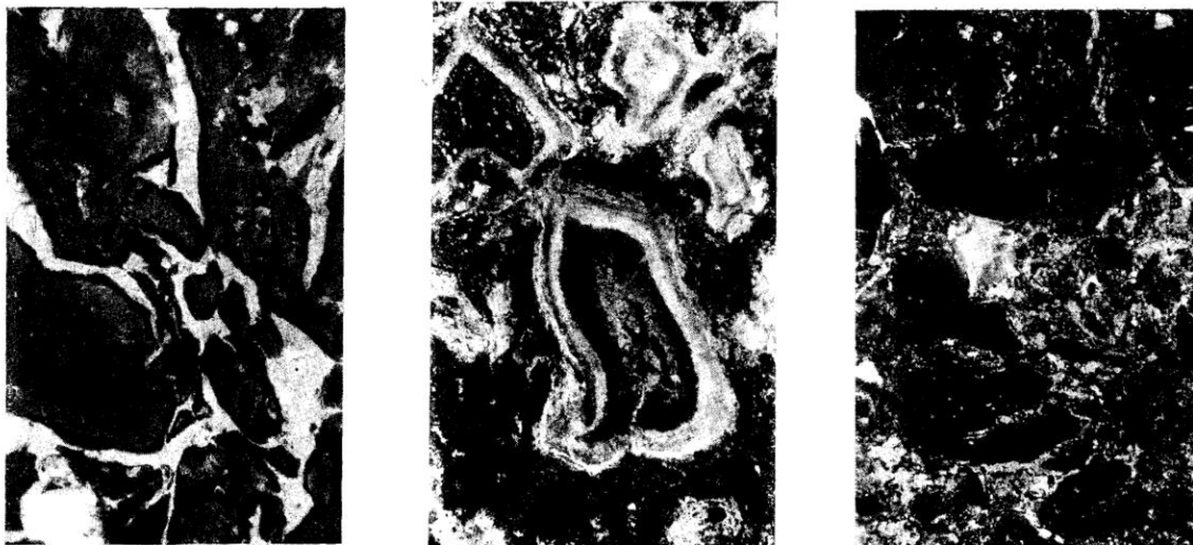


Рис. 11.5 Шамотний вогнетрив під поляризаційним мікроскопом. Ілюструється прогресуюче заміщення шамотних зерен сажистим вуглецем при експлуатації вогнетриву у доменній печі.

11.3. Периклазові вогнетриви

Периклазові, або, інакше, магнезіальні вогнетриви являють собою високовогнетривкий матеріал, який містить 85-95% MgO та виготовляється шляхом випалу або плавлення природної магнезіальної сировини. Відповідно до промислової класифікації вони належать до групи основних вогнетривів.

Вогнетривкість периклазових вогнетривів сягає 2200-2400°С, тобто є помітно вищою порівняно з шамотом та динасом. При цьому, периклазові вироби характеризуються гарною стійкістю проти дії основних шлаків. Основним споживачем периклазових вогнетривів є чорна металургія, де вони застосовуються у мартенівських печах, конвертерах, міксерах, електропечах. Цементні печі у зоні зпечення також футеруються периклазовою цеглою. Разом з тим, негативними якостями периклазових вогнетривів є невисока термостійкість та порівняно мала температура деформацій під навантаженням – початок розм’якшення припадає на 1400-1600°С. Крім того, під дією водяного пару периклазові вогнетриви гідратуються, що призводить до їх руйнування.

Сировиною для виготовлення периклазових вогнетривів звичайно слугують природні магнезити. Вони повинні містити після випалу більше 85% MgO, не більше ніж 2-3% CaO, не більше 3-5% SiO_2, не більше 5% Fe_2O_3. Підготовану сировину випалюють, в результаті чого магнезит $MgCO_3$ розкладається на MgO та вуглекислий газ CO_2. При температурі випалу 700-900°С отримують так званий «каустичний магнезит» (прихованокристалічний MgO), який здатний гідратуватися при кімнатній температурі з утворенням $Mg(OH)_2$. Він може слугувати зв’язкою при виготовленні вогнетривкої цегли або використовуватись як в’яжучий матеріал при виробництві магнезіальних цементів. Натомість, при температурі випалу 1500-1700°С, утворюється кристалічний периклаз, який здатний гідратуватися лише при температурі 60-80°С. При цьому отриманий периклазовий порошок може безпосередньо застосовуватись як вогнетривкий матеріал, або далі перероблятись на периклазову цеглу (рис. 11.6). В останньому випадку, попередньо зволожений матеріал витримується протягом кількох діб або тижнів для того щоб на поверхні зерен утворився гідроксид магнію $Mg(OH)_2$, який надає периклазовій масі певної пластичності. Потім з неї формується цегла, яку повторно випалюють при температурі 1470-1700°С.



Рис. 11.6. Зовнішній вигляд вогнетривкої периклазової цегли

Існує також технологія виробництва плавлених периклазових вогнетривів. Плавлення магнезіальної сировини звичайно відбувається в електродугових печах. При цьому, може застосовуватись технологія лиття з розплаву, яка є подібною до описаної для кам'яного литва, або ж технологія плавлення «на блок». В останньому випадку, відбувається послідовне наплавлення матеріалу при обмеженій кількості розплаву у кожний поточний момент плавки. Загрузка шихти виконується поступово по мірі повного розплавлення та твердіння попередньої порції матеріалу. Процес виготовлення плавленого вогнетриву є більш енергоємний та дорогий, порівняно з синтезом спечених вогнетривів. Але плавлені вогнетриви мають цілу низку переваг: вони є більш міцними і менш пористими, мають більшу термічну та хімічну стійкість.

Петрографічні особливості периклазових вогнетривів залежать від технології синтезу (рис. 11.7). Спечені вогнетриви під поляризаційним мікроскопом виявляють мікропористу текстуру та дрібнокристалічну гранобластову структуру.

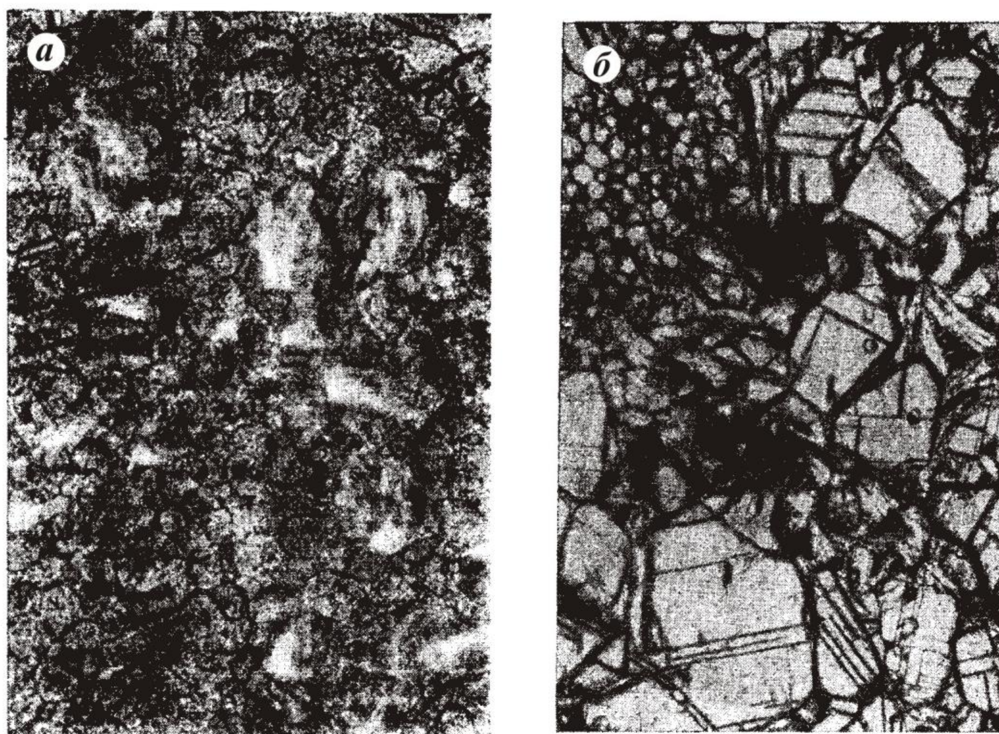


Рис. 11.7. Периклазові вогнетриви під поляризаційним мікроскопом: *а – спечений вогнетрив, б – плавлений вогнетрив.*

Вміст периклазу коливається в межах 80-92%. В одному ніколі він забарвлений у жовтуватий або буруватий колір, через присутність домішок заліза. Кристалічні зерна периклазу, розміром 0,01-0,1 мм, мають полігональні, або дещо заокруглені обриси з тріщинами спайності по (100). Звичайними є мікроскопічні включення магнезіофериту $MgFe_2O_4$ всередині периклазових зерен. У другорядних кількостях до складу периклазових вогнетривів входять Mg-Ca силікати – форстерит та монтичеліт, які кристалізуються у проміжках зерен периклазу. У плавлених периклазових вогнетривів текстура є більш

щільною, структура середньо- та крупнокристалічною панідіоморфнозернистою. Вміст периклазу більший (90-95%), а Mg-Ca силікатів навпаки менший, ніж у спечених периклазових вогнетривах.

В процесі експлуатації периклазові вогнетриви, подібно до динасових, набувають зональної будови. Так, у периклазовій цеглі з стін мартенівських печей розрізняються від 2-3 до 5 зон, які змінюють одна одну у напрямку зростання температурного впливу. При переході від непереродженних зон до робочих спостерігається поступове збільшення вмісту Mg-Ca силікатів (форстериту та монтичеліту) до 30-50% за рахунок зменшення вмісту периклазу. Паралельно з цим змінюється й хімічний склад самого периклазу, в якому зростає вміст FeO та MnO.

Питання для самоконтролю

1. За якими принципами класифікують вогнетривкі матеріали?
2. З якої сировини виготовляють динасові вогнетриви?
3. Який мінеральний склад має випалений динас?
4. Що відбувається з шамотним вогнетривом при експлуатації у доменній печі?
5. Чим відрізняються мікроструктури спечених та плавлених периклазових вогнетривів?

РОЗДІЛ 12
НЕОРГАНІЧНІ В'ЯЖУЧІ МАТЕРІАЛИ

Неорганічні в'яжучі матеріали являють собою порошкоподібні речовини, які після змішування з водою утворюють тістоподібну в'язку масу, що, твердіючи, перетворюється на камінь. Відповідно до технологічних властивостей розрізняють повітряні, гідравлічні та кислототривкі в'яжучі матеріали.

Повітряні в'яжучі матеріали після змішування з водою твердіють та зберігають свою міцність лише на повітрі. Тому їх застосовують виключно у наземних будівельних спорудах, що не підлягають дії води. До повітряних в'яжучих матеріалів відносять гіпс, повітряне вапно, магнезіальні в'яжучі. *Гідравлічні в'яжучі матеріали* після твердіння довгий час зберігають свою міцність у воді, тому їх можна застосовувати як у наземних, так і у підземних та гідротехнічних спорудах. До гідравлічних в'яжучих належать портландцемент, романцемент, глиноземистий цемент, гідравлічне вапно. *Кислототривкі в'яжучи матеріали* після твердіння можуть тривало зберігати свою міцність при впливі мінеральних кислот. Дані по технології та петрографії неорганічних в'яжучих матеріалів містяться у роботах [1-2, 4-5, 9, 10, 18, 21, 33].

12.1. Гіпсові в'яжучі матеріали

Гіпсові в'яжучі матеріали виготовляють з природної гіпсової та ангідритової сировини, або з сульфатних відходів хімічної промисловості – фосфогіпсу, барогіпсу та ін. Цей тип в'яжучих має великий попит у сучасному будівництві, де він застосовується у якості цементного, штукатурного та формувального матеріалу. За способом твердіння гіпсові в'яжучі можуть бути як повітряними, так і гідравлічними.

Найбільш вживаним сировинним матеріалом для виробництва гіпсових в'яжучих матеріалів є природний *гіпсовий камінь* – хемогенно-осадова гірська порода, головним породотвірним мінералом якої є *гіпс* $CaSO_4*2H_2O$. Звичайними домішками до нього є глинисті мінерали, кварц, кальцит, пірит, оксиди та гідроксиди заліза, бітумінозні речовини. Вміст домішок у найбільш якісній сировині не повинен перевищувати 5%. Рядова сировина, у залежності від сорту, може містить від 10 до 30% домішок. Іншим видом природної сировини є *ангідрит* – хемогенно-осадова гірська порода, яка складається переважно з однойменного *мінералу ангідриту* $CaSO_4$. Як правило, природні ангідрити містять у своєму складі домішку гіпсу, звичайний вміст якого складає 5-10%, або й більше. І, нарешті, *фосфогіпс,* який також може застосовуватись при виробництві гіпсових в'яжучих, являє собою побічний продукт переробки природних фосфатів (апатитів та фосфоритів) на фосфорну кислоту, суперфосфати та ін. Вміст гіпсу та інших сульфатів кальцію у цій сировині може перевищувати 80%.

Технологія виробництва гіпсових в'яжучих припускає випал сировини та здрібнення отриманого продукту. У залежності від температури випалу

розрізняють низько-випалені та високо-випалені гіпсові в'яжучі. *Низько-випалені* гіпсові в'яжучі, які отримують при температурах випалу 110-180°С, складаються з напівгідратних сульфатів кальцію, які після подальшої гідратації характеризуються швидким твердінням. До цієї групи належать: будівельний гіпс, формувальний гіпс, високоміцний гіпс. *Високо-випалені* гіпсові в'яжучі, які отримують при температурах випалу 600-900°С, складаються переважно з різноманітних модифікацій ангідриту, які відрізняються повільним твердінням після гідратації. Ця група включає ангідритовий цемент, естрих-гіпс та ін.

Зовнішньо гіпсові в'яжучі мають вигляд тонкозернистих пилуватих порошків світло-сірого або білого кольору. Для вивчення їх під поляризаційним мікроскопом добре підходять імерсійні препарати. У прохідному світлі при включеному аналізаторі імерсійний препарат виявляє мікрокристалічну будову порошків гіпсових в'яжучих матеріалів (рис. 12.1).

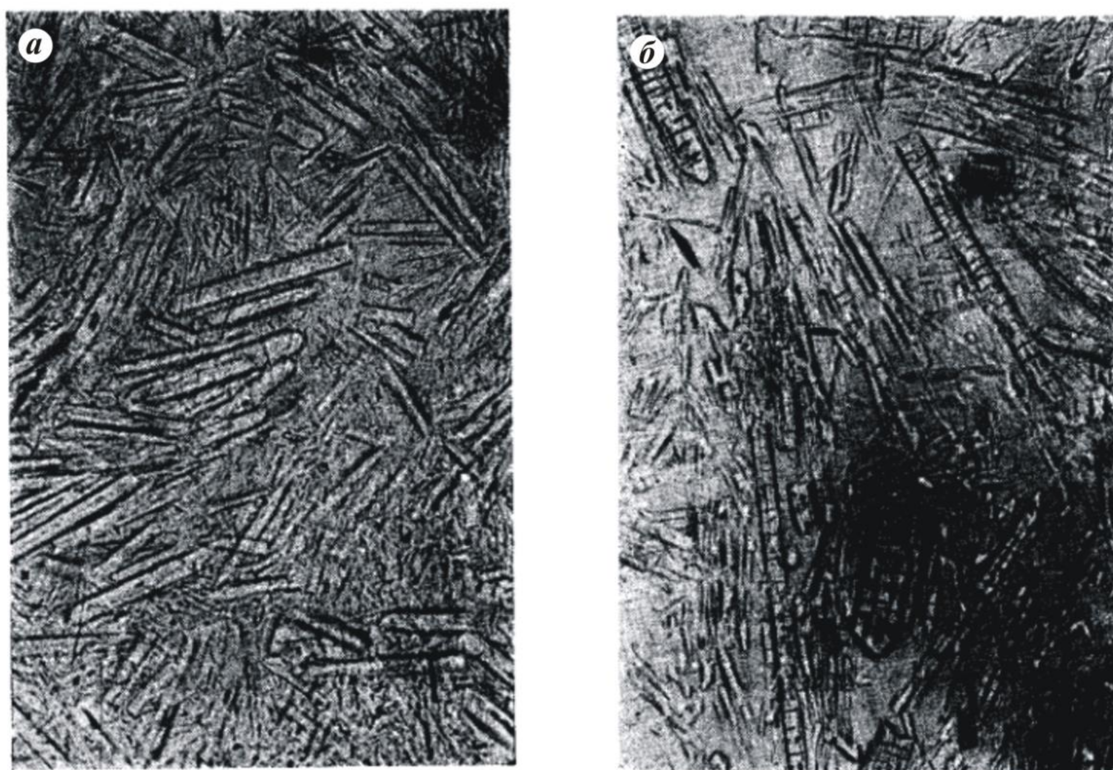


Рис. 12.1. Гіпсові в'яжучі, зображення імерсійного препарату під поляризаційним мікроскопом: *а – кристали α-напівгідрату; б – продукт випалу α-напівгідрату при температурі 150°С.*

Сульфати кальцію, які складають їх мінеральну основу, можуть існувати у кількох модифікаціях. Крім двуводного сульфату кальцію, який є аналогом природного гіпсу, серед них розрізняють α-напівгідрат, β-напівгідрат, зневоднений α-напівгідрат, зневоднений β-напівгідрат, розчинний α-ангідрит, розчинний β-ангідрит, нерозчинний γ-ангідрит. Їх хімічний склад, форми виокремлень, кристалооптичні властивості та способи отримання ілюструються таблицею 12.1. Використовуючи імерсійну рідину з n=1,540 можна порівняно

легко відрізняти гіпс від напівгідратів. Так само, за світлозаломленням та формами виокремлень, можна відрізнити напівгідрати від ангідриту. Таким чином, імерсійний метод можна з успіхом застосовувати при визначенні якісного та кількісного мінерального складу, а також розміру часток гіпсових в'яжучих.

Таблиця 12.1. Штучні сульфати кальцію

Назва, формула, сингонія	**Форми виокремлень**	**Оптичні властивості**	**Спосіб отримання, розповсюдженість**
Гіпс $CaSO_4*2H_2O$ моноклінна	Таблитчасті кристали з трьома системами спайності різної досконалості	Ng=1,530 Nm=1,523 Np=1,520 2V=+58	Головний сировинний матеріал для отримання гіпсових в'яжучих. Входить до складу гідратованих гіпсових в'яжучих.
α-напівгідрат $CaSO_4*0,5H_2O$ моноклінна	Кристали у вигляді псевдогексагональних призм	Ng=1,584 Nm=1,560 Np=1,559 2V=+14	Отримується з гіпсу при нагріванні його водного розчину, або в умовах насиченої водяної пари. Є головною складовою т.з. *демпферного* або *високоміцного гіпсу*.
β-напівгідрат $CaSO_4*0,5H_2O$ гексагональна	Голчасті кристали, волокнисті агрегати	Ng=1,556 Np=1,550	Отримується, якщо гіпс втрачає воду у вигляді газоподібної фази, наприклад при так званій «варці» гіпсу за умов нормального тиску та температури 120°С. Головна складова т.з. *варочного гіпсу*
Зневоднений α-напівгідрат $CaSO_4*xH_2O$, де 0<x<0,5	Призматичні криста-ли з поперечною штриховкою	Ng=1,548 Np=1,505	Отримується зневодненням α-напівгідрату при температурі 200-210°С. На повітрі знову переходить у напівгідрат.
Зневоднений β-напівгідрат $CaSO_4*xH_2O$, де 0<x<0,5	Голчасті кристали, волокнисті агрегати	Ng=1,555 Np=1,544	Отримується зневодненням β-напівгідрату при температурі 170-180°С. На повітрі знову переходить у напівгідрат.
Розчинний ангідрит $CaSO_4$	Призматичні криста-ли з прямим згасанням та позитив-ним подовженням	*α-ангідрит*: Ng=1,579, Np=1,554; *β-ангідрит*: Ng=1,570, Np=1,546	Отримується зі зневоднених напівгідратів при температурах >220°С (α-ангідрит), >300°С (β-ангідрит).
Нерозчинний γ-ангідрит $CaSO_4$ ромбічна	Таблитчасті та ізометричні кристали з трьома системами спайності різної досконалості	Ng=1,614 Nm=1,575 Np=1,570 2V=+42	Утворюється з розчинного ангідриту при температурі вище 500-520°С.

12.2. Портландцемент

Портландцемент являє собою гідравлічний в'яжучий матеріал, який виготовляють з тонко-розмеленого цементного клінкеру, отриманого випалом штучної суміші вапняку з глиною або природного мергелю відповідного складу. Портландцемент є одним з найбільш вживаних в'яжучих матеріалів, який широко застосовується у будівництві при виконанні кам'яних, штукатурних та бетонних робіт. Зокрема, з портландцементу виробляють різноманітні цементні розчини та бетони.

Сировинними матеріалами для виготовлення портландцементного клінкеру слугують природні вапняки, глинисті породи та мергелі. Вапняки, які придатні для виробництва портландцементу, повинні складатись тонкозернистим кальцитом. Небажаним є використання доломітизованих, загіпсованих та зкрем'янілих вапняків. Глинисті породи, які використовують у якості цементної сировини можуть бути представлені легкоплавкими глинами (звичайно гідрослюдистими), суглинками, аргілітами та глинистими сланцями. У них не повинно міститись піщаного та більш крупного уламкового матеріалу, оскільки він погано засвоюється у процесі подальшого випалу. Замість штучної суміші вапняку та глини, для виробництва портландцементного клінкеру може застосовуватись природна глинисто-вапнякова осадова порода – мергель. Оптимальне співвідношення карбонатної та силікатної складових у так званому *цементному мергелі*, що є і придатним для випалу без корегування складу: 75-80% $CaCO_3$ на 20-25% (SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3). За необхідності, до природного мергелю перед випалом можуть додаватись корегуючі домішки вапняку або глини.

Придатність сировинних матеріалів для виробництва портландцементу визначається на підставі вивчення їх петрографічних особливостей та хімічного складу. Так, мікроскопічне дослідження залишків ситування та нерозчинних у кислоті решток карбонатної породи дає змогу з'ясувати їх якісний та кількісний мінеральний склад, а також розміри зерен. Таке дослідження можна виконати у імерсійному препараті під поляризаційним мікроскопом або у порошковому прозоро-полірованому шліфі під електронним мікроскопом, обладнаним мікрозондовим аналізотором. Хімічний склад цементної сировини визначається методами «мокрої» хімії або рентгеноспектральним (XRF) аналізом на головні петрогенні компоненти. Зокрема, у сировинній шихті обмежується вміст таких хімічних компонентів як $MgO<3\%$ та $SO_3<2\%$.

Перед випалом сировинні матеріали здрібнюють та перемішують для забезпечення найбільш ефективної взаємодії компонентів шихти. Випал відбувається у спеціальних цементних печах обертального типу (рис. 12.2). Така піч являє собою циліндричну конструкцію, виготовлену зі сталі та викладену всередині вогнетривом. Вона встановлюється майже горизонтально з невеликим нахилом у бік, протилежний отвору для завантаження сировинної суміші. З іншого боку подається паливо – природний газ, вугільний пил та ін. Під дією повільного поздовжнього обертання печі сировинна суміш

безперервно рухається назустріч вогнищу. За рахунок поступового підвищення температури відбуваються дегідратація та розкладання глини (>400-500°C), декарбонатизація вапняку (>900°C), хімічна взаємодія новоутворених CaO, SiO_2, Al_2O_3 Fe_2O_3 (1200-1300°C). У кінцевій зоні випалу при температурі, що сягає 1500°C, за рахунок часткового розплавлення шихти має місце її спікання.



Рис. 12.2. Цементна піч

Кінцевим продуктом високотемпературного випалу сировинної суміші вапняку та глини є *портландцементний клінкер*, який являє собою тверду спечену масу у вигляді грудок темно-сірого або зеленувато-сірого кольору розміром 1-5 см (рис. 12.3).



Рис. 12.3. Зовнішній вигляд портландцементного клінкеру

Під поляризаційним мікроскопом портландцементний клінкер виявляє неповнокристалічну структуру. Кристалічні фази силікатів кальцію істотно переважають над затиснутою у інтерстиціях між ними проміжною речовиною (рис. 12.4). У складі останньої, разом з кристалічними зернами, також присутня і склофаза.



Рис. 12.4. Портландцементний клінкер під поляризаційним мікроскопом у відбитому світлі, аншліф протравлений водою. *Кристали аліту (темні) та беліту (більш світлі) розмежовуються світлою проміжною речовиною.*

Крім дослідження прозорих шліфів у прохідному світлі, для вивчення фазового складу та будови клінкеру широко застосовують дослідження у відбитому світлі аншліфів з їх попереднім травленням дистильованою водою, а також розчинами HNO_3, KOH та ін. Серед кристалічних фаз звичайно розрізняють аліт, беліт, браунмілерит та трьох-кальцієвий алюмінат. *Аліт* являє собою *трьох-кальцієвий силікат* Ca_3SiO_5 з ізоморфними домішками Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, MgO, Na_2O. У залежності від температури та наявних ізоморфних домішок може існувати у кількох поліморфних модифікаціях. При звичайній температурі стійкою є моноклінна модифікація аліту. Її ідіоморфні кристали мають форму табличок з шестикутними або прямокутними перетинами та неясною спайністю. Всередині можуть міститися дрібні пойкілітові включення інших кристалічних фаз клінкеру. У прохідному світлі аліт безбарвний, або ж при наявності ізоморфних домішок Fe_2O_3 та Cr_2O_3, може набувати коричнюватого або зеленуватого забарвлення. Має високі показники заломлення Ng=1,723 та Np=1,717 при малому двозаломлені Ng-Np=0,006. Інтерференційне забарвлення може розподілятись зонально. *Беліт* – друга складова портландцементного клінкеру, є моноклінною модифікацією *двох-кальцієвого силікату* Ca_2SiO_4, що стабілізується ізоморфними домішками Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO. Кристалізується у вигляді заокруглених зерен з слабким буруватим забарвленням у прохідному світлі. Його показники заломлення Ng=1,737 та Np=1,715 незначно відрізняються від властивих для аліту, а ось двозаломлення є помітно вищим, що дозволяє порівняно легко розрізняти ці мінерали у схрещених ніколях. Додатковими діагностичними ознаками беліту можуть бути

форма зерен та тонка двійникова штриховка в одному або кількох напрямках. *Проміжна речовина (целіт)*, яка виповнює простір між кристалами аліту та беліту, є третьою складовою портландцементного клінкеру. В її складі звичайно діагностують браунмілерит, алюмінат кальцію та склофазу. *Браунмілерит* являє собою алюмоферит кальцію Ca_2AlFeO_5, котрий фактично є твердим розчином у системі $Ca_2Al_nFe_{1-n}O_5$ (n=0-0,7) з ізоморфними домішками MgO, TiO_2, MnO, Cr_2O_3. Цей мінерал кристалізується у ромбічній сингонії. Може виокремлюватись у формі подовжено-призматичних кристалів або ж, частіше, у вигляді зернистих агрегатів. У прохідному світлі має коричневе забарвлення, характеризуючись доволі високими показниками заломлення та двозаломлення: Ng=2,04, Np=1,96, Ng-Np=0,080. *Алюмінат кальцію* $Ca_3Al_2O_6$, разом з браунмілеритом, складає проміжну речовину портландцементного клінкеру. Звичайно він кристалізується у кубічній сингонії, але ізоморфні домішки лужних металів стабілізують ромбічну, тетрагональну та моноклінну поліморфні модифікації. Показник заломлення кубічної модифікації 1,71-1,72 майже такий, як у аліту та беліту. До того ж, алюмінат кальцію може мати аномальне двозаломлення, що ускладнює його діагностику. Тому, для ідентифікації цієї фази, розроблені спеціальні методи діагностичного травлення [Астреева, 1959]. *Склофаза* може входити до складу портландцементного клінкеру у кількості 2-22%. Концентруючись у проміжній речовині, вона утворює ізотропні облямівки на зернах аліту та беліту. У ній можуть спостерігатися зародки кристалічних фаз та їх агрегати у вигляді дендритів та сферолітів. Показники заломлення склофази, у залежності від її хімічного складу, змінюються у діапазоні 1,70-1,74. Залізисте скло добре виявляється травленням поверхні аншліфа 10% розчином KOH. Малозалізисте скло легко травиться водою з наступною дією 1% спиртовим розчином HNO_3. У другорядних кількостях до складу портландцементного клінкеру можуть входити вільне вапно, периклаз, портландит, кальцит та ін. Два перших мінерали негативно впливають на якість портландцементу. Для ідентифікації вільного вапна можна застосувати мікрохімічну реакцію з розчином фенолу у нітробензолі. Препарат готують з тонко-перетертої та ретельно усередненої проби клінкеру, до якої додають зазначений реагент та роздивляються при великому збільшення під поляризаційним мікроскопом. Якщо у клінкері є вільне вапно, то воно реагує з фенолом, утворюючи феноляти кальцію. Останні кристалізуються у вигляді тонковолокнистих агрегатів та окремих голчастих кристалів, показник заломлення яких майже не відрізняється від рідини-реагенту.

Повний петрографічний аналіз портландцементного клінкеру, який включає визначення мінерального складу та мікроструктурних особливостей, виконують у аншліфах або прозоро-полірованих шліфах. Крім дослідження під поляризаційним мікроскопом, рекомендується застосування електронної мікроскопії, яка дає змогу надійно діагностувати усі перелічені вище кристалічні фази, включаючи другорядні (рис. 12.5). Отримані дані дозволяють контролювати процес випалу клінкеру, визначаючи можливі порушення технології. Наприклад, якщо клінкер містить велику кількість вільного вапна, це може свідчити або про слабкий випал, або про неправильне коректування

сировинної суміші. На слабкий випал буде вказувати те, що разом з вільним вапном у клінкері багато беліту, а самі клінкерні мінерали мають слабку розкристалізацію. Якщо ж при високому вмісті вільного вапна у клінкері маємо високий вміст аліту та малий вміст беліту, можна зробити висновок про перенасичення вапном сировинної суміші. Значний вміст у клінкері бурої проміжної речовини є свідченням внесення великої кількості паливної золи. Зеленувате забарвлення у беліту та аліту сигналізують про руйнування хромомагнезитового вогнетриву, яким викладають цементну піч.

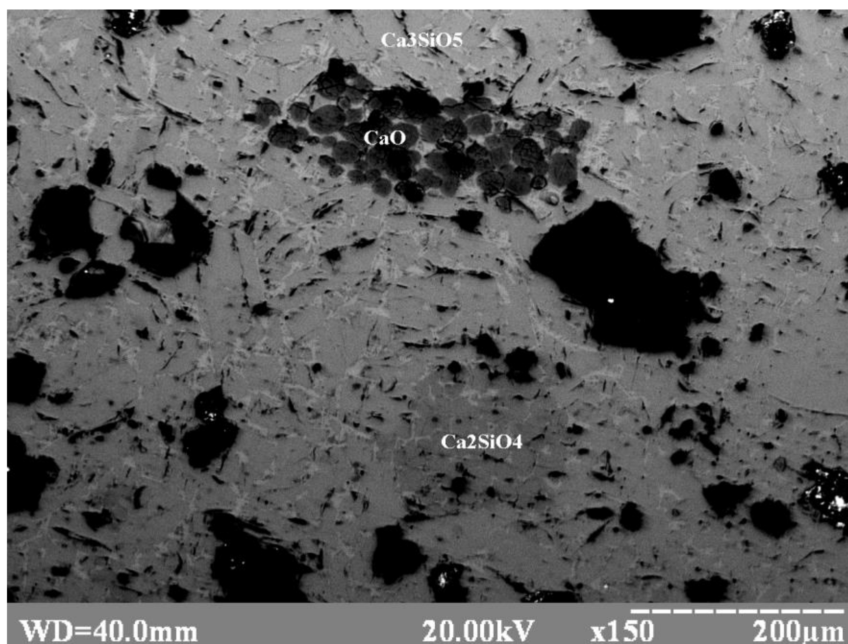


Рис. 12.5. Портландцементний клінкер, зображення під растровим електронним мікроскопом у відбитих електронах.

Після випалу портландцементний клінкер здрібнюють, отримуючи цементний порошок з розміром часток від 5-10 до 30-40 мкм. У більшості випадків, до цементного порошку далі додають різноманітні корегуючі домішки, які покращують якість *портландцементу*. У якості корегуючих домішок можуть використовуватись кременисті осадові породи – діатоміт, трепел, опока; вулканічні туфи та траси; гіпс; доменні шлаки та ін. Їх наявність, вміст, а також розмір часток готового портландцементу можна визначити у імерсійних препаратах під поляризаційним мікроскопом. Зокрема, домішки кременистих порід та шлаку, показники заломлення яких є помітно меншими ніж у клінкерних мінералів, легко ідентифікуються у імерсійних рідинах з n=1,68-1,70. Світлова смужка Бекке при підйомі тубусу мікроскопу рухається з часток кременистої породи або шлаку на імерсійну рідину, а у випадку клінкерних мінералів, навпаки. При цьому, на тлі такої рідини уламки кременистих порід будуть мати більш різкі обмеження, порівняно з уламками шлаку. Значно полегшує ідентифікацію домішок додаткова операція відокремлення їх від часток клінкеру у важких рідинах – бромоформі, нітробензолі та ін. Більш детально з методикою петрографічного контролю при

виробництві портландцементну можна ознайомитись у спеціальній літературі [Астреева, 1959].

Питання для самоконтролю

1. Чим відрізняються повітряні та гідравлічні в’яжучі матеріали?
2. Які мінеральні фази входять до складу гіпсових в’яжучих мінералів?
3. Яку сировину використовують при виробництві портландцементу?
4. Назвіть головні мінеральні складові портландцементного клінкеру.
5. Які корегуючі домішки додають до портландцементу?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Астреева О.М.* Петрография вяжущих материалов. – М.: Госстройиздат, 1959. – 164 с.
2. *Батанова А.М., Бозаджиев Л.С.* Техническая петрография. – М.: МГУ, 1987. – 190 с.
3. *Безбородов М.А.* Камни и свили в стекле. – М., Промстройиздат, 1953.
4. *Белянкин Д.С., Іванов Б.В., Лапин В.В.* Петрография технического камня. – М.: АН СССР, 1952. – 583 с.
5. *Бутт Ю.М., Тимашев В.В.* Портландцемент (минералогический и гранулометрический составы, процессы модификации и гидратации). – М.: Стройиздат, 1974.
6. *Вегман Е.Ф., Жеребин Б.Н., Похвиснев А.Н., Юсфин Ю.С., Курунов И.Ф., Пареньков А.Е., Черноусов П.И.* Металлургия чугуна: учебник для вузов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 774 с.
7. *Вербицкий П.Г.* Основы кристаллооптики и методы изучения минералов под микроскопом. – К., 1967.
8. *Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Повареных А.С., Прохоров В.Г.* Краткий справочник по геохимии. – М.: Недра, 1977. – 184 с.
9. *Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С.* Минеральные вяжущие вещества: технология и свойства. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
10. *Граменецкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щекина Т.И., Плечов П.Ю.* Экспериментальная и техническая петрология. – М.: Научный мир, 2000. – 416 с.
11. *Грум-Гржимайло О.С.* Микроскопическое изучение дефектов керамических материалов. – М.: Стройиздат, 1973.
12. *Джигирис Д.Д., Махова М.Ф.* Основы производства базальтовых волокон и изделий. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 416 с.
13. *Журавлев Ф.М., Малышева Т.Я.* Окатыши из концентратов железистых кварцитов. – М.: Металлургия, 1991. – 127 с.
14. *Зарецкая Г.М., Лавров И.В., Филоненко И.Е.* Искусственные абразивные материалы под микроскопом. – Л.: Недра, 1972. – 161 с.
15. *Карякин Л.И.* Петрография огнеупоров. – Х.: Металлургиздат, 1962. – 314 с.
16. *Карякин Л.И.* Альбом макро- и микрофотографий огнеупоров и сырья, применяемого в их изготовлении., 1952.
17. *Китайгородский И.И., Качалов Н.Н., Варгин В.В., Евстропьев К.С.* Технология стекла. – М., Госстройиздат, 1961.
18. *Коновалов П.Ф., Волконский В.В., Хашковская А.П.* Атлас микроструктур цементных клинкеров, огнеупоров и шлаков. – Л. – М., 1962.
19. *Лазаренко Е.К.* Курс минералогии. – М.: Высшая школа, 1971. – 608 с.
20. *Лапин В.В.* Петрография металлургических и топливных шлаков. – М.: АН СССР, 1956. – 323 с.

21.*Ларионова З.М., Никитина Л.В., Гарашин В.Г.* Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона – М.: Стройиздат, 1977.
22.*Малышева Т.Я., Долицкая О.А.* Петрография и минералогия железорудного сырья. – М.: МИСИС, 2014. – 424 с.
23.*Мананков А.В.* Основы технической минералогии и петрографии / А.В. Мананков. – Томск : Изд-во ТГУ, 1979. – 194 с.
24.Методы исследования и контроля в производстве фарфора и фаянса. – М.: Легкая индустрия, 1971.
25.*Митрохин О.В., Нестеровський В.А.* Кристалооптичні методи дослідження мінералів у прозорих шліфах. – К.: ВПЦ «Київський університет, 2006. – 49 с.
26.*Молявко В.Г., Павлов Г.Г.* Петрографія магматичних гірських порід: навчальний посібник. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2002. – 210 с.
27.*Мороз И.И.* Фарфор, фаянс, майолика. – К.: Техніка, 1975. – 352 с.
28.*Мороз И.И., Комская М.С., Сивченкова М.Г.* Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности. – М.: Легкая индустрия, 1976. – 296 с.
29.Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок / И.Д.Кащеев, В.Г.Алфеева, М.Г.Ладыгичев, М.З.Нагинский. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 663 с.
30.*Павлов Г.Г., Молявко В.Г.* Петрографія метаморфічних гірських порід: навчальний посібник. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2003. – 119 с.
31.*Павлов Г.Г.* Петрографія: підручник. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2014. – 527 с.
32.*Пеликан А.* Плавленые камни. Производство и использование в промышленности. – М.: Металлургиздат, 1959. – 288 с.
33.*Перепелицин В.А.* Основы технической минералогии и петрографии. – М.: Недра, 1987. – 255 с.
34.Проблемы каменного литья. По ред.: Овчаренко Ф.Д., Горшкова А.А., Усенко И.С. и др. – К.: АН УССР., 1963. – 161 с.
35.*Рашин Г.А.* О зависимости минерального состава и структуры каменного литья от условий их образования // Проблемы каменного литья. – К.: АН УССР., 1963. – С. 41-53.
36.*Рид С.Дж.Б.* Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. – М.: Техносфера, 2008. – 232 с.
37.*Четвериков С.Д.* Руководство к петрохимическим пересчетам химических анализов горных пород и определению их химических типов. – М: Госгеолтехиздат, 1956. – 246 с.
38.*Шнюков С.Є., Андреєв О.В., Савенок С.П., Лазарева І.І.* Фізичні методи дослідження хімічного складу мінеральної речовини. – К.: ВПЦ «Київський університет, 2006. – 51 с.
39.*Юдин И.А., Логинов В.Н., Митюшов Н.А.* Петрография технических камней. – Свердловск: Изд. УПИ, 1983. – 54 с
40.*Юшко С.А.* Методы изучения руд под микроскопом в отраженном свете. – М., 1949

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

ЗМІСТ